ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

BAND 182

MIT 164 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1938 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 182.

Heft 1.

Ausgegeben im Mai 1938. Seite

Erich Lange und *Rudolf Watzel*, Energieverhältnisse in wässerigen Edelgaslösungen. (Mit 10 Figuren im Text) 1

Max Ulmann, Über den Lösungszustand von Seifen. I. (Das spezifische Volumen verdünnter Natriumoleatlösungen.) (Mit 4 Figuren im Text) 18

B. Sagortschew, Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. I. Verhalten von $BaCrO_4$ und $MgNH_4PO_4$. (Mit 5 Figuren im Text) 31

Otto Redlich, Zur Frage der Dissoziation der Salpetersäure 42

H. v. Halban und *M. Seiler*, Bemerkung zu der vorstehenden Veröffentlichung von Herrn O. Redlich 48

J. J. Hermans, Elektrolytische Thermoketten. Bemerkung zu einer Arbeit von Z. Szabó 49

Zoltán Szabó, Über elektrolytische Thermoketten. Erwiderung auf eine Bemerkung von J. J. Hermans 54

Bücherschau.

G. Kramer †, Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. (Ausführung und Reaktionsbilder) 55
J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe 55
A Commentary on the Scientific Writings of J. W. Gibbs 57
E. Krause † und A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen 58
F. Ritter, Korrosions-Tabellen metallischer Werkstoffe, geordnet nach angreifenden Stoffen . . 60
A. Burkhardt, Technologie der Zinklegierungen 61
Otto Brunck, Quantitative Analyse 61
W. Manchot, Anorganisch-chemisches Praktikum 62
Fr. Bosnjakovic, Technische Thermodynamik. II. Teil. 1. Aufl. 62
H. Kallmann, Einführung in die Kernphysik 63
G. Bailleul, W. Herbert und E. Reisemann, Aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie. 2., umgearbeitete und erweiterte Auflage 64
G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur 64
H. Biltz, Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie 65
T. R. Hilditch und C. C. Hall, Catalytic Processes in Applied Chemistry. 2nd edition 66
H. Dingler, Die Methode der Physik 67
Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung — Agfa 68
C. Walther, Motortreibmittel. (Technische Fortschrittsberichte, Band 41) 68
H. Rupp, Die Leuchtmassen und ihre Verwendung 69
Jahrbuch des Deutschen Chemiewerkers 1938 70

Eingegangene Bücher 70

Heft 2.

Ausgegeben im Juli 1938.

N. P. Badenhuizen jr. und *J. R. Katz †*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. (XXIX. Mikroskopische Beobachtungen an den durch Röstdextrinbildung veränderten Stärkekörnern.) (Mit 9 Figuren im Text) 73

Seite

Alfons Klemenc und *Hans Kalisch*, Glimmlichtelektrolyse. VII. Die katalytische Beeinflußbarkeit der Elektrodenvorgänge insbesondere durch Chlorwasserstoffsäure. (Mit 2 Figuren im Text) 91

Ernst Cohen und *W. A. T. Cohen-de Meester*, Die akute Zinnpest. II. (Mit 1 Figur im Text) 103

Konstanty Hrynakowski und *Maria Szmyt*, Die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aromatischen Halogenverbindungen. (Mit 4 Figuren im Text) 110

A. Stern und *F. Pruckner*, Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe. II. (Mit 5 Figuren im Text) 117

G. V. Schulz, Die Bildung polymerer Stoffe durch Kondensationsgleichgewichte. I. 193. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. (Mit 3 Figuren im Text) 127

Werner Kern, Erwiderung auf die Bemerkungen von S. Kilpi zu der Arbeit über heteropolare Molekülkolloide. I. 145

S. Kilpi, Antwort zur Erwiderung von Werner Kern auf die Bemerkungen zu der Arbeit über heteropolare Molekülkolloide. I. 147

Bücherschau.

Ergebnisse der Enzymforschung. Bd. VII 149

Jahrestabellen chemischer, physikalischer, biologischer und technologischer Konstanten und Zahlenwerte (Tables Annuelles). Bd. 11, 1. Teil 149

Nr. 2. P. Debye und H. Sack, Constantes diélectriques; moments électriques 150

Nr. 8. G. Foëx, Paramagnetismus, Diamagnetismus. — L. Néel, Ferromagnetismus, Hall-Effekt 150

Nr. 7. F. Wolfers, Effet Volta. Thermoélectricité. — R. Lucas, Piézoélectricité. — J. Mendousse und F. Wolfers, Conductibilité électrique métallique. Supraconductibilité 151

Nr. 9. H. S. Harnes, Electromotive forces. — G. Åkerlöff, Oxidation—Reduction Potentials 151

Nr. 10. W. A. Roth, Thermochimie 151

W. Uyterhoeven unter Mitarbeit von K. W. Hess, Elektrische Gasentladungslampen 152

C. Ungewitter, Chemie in Deutschland 152

Heft 3.

Ausgegeben im Juli 1938.

Clara Lieber, Über die stufenweise Entwässerung von Erdalkalihalogeniden, geprüft nach der Emaniermethode. (Mit 8 Figuren im Text) 153

T. Batuecas, Pyknometrische Präzisionsmethode für feste Körper, Flüssigkeiten und Lösungen. Neubestimmung der Dichte bei 0° C von wässerigen Natrium- und Kaliumchloridlösungen. Beitrag zum scheinbaren Molvolumen dieser Elektrolyte im gelösten Zustande 167

Ernst Jänecke, Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische. (Mit 6 Figuren im Text) 177

A. Stern, Zur Fluorescenz der Chlorine. (Mit 1 Figur im Text) 186

Friedrich C. Nachod, Keto-Enoltautomerien in leichten und schweren Lösungsmitteln. (Mit 6 Figuren im Text) 193

Seite

P. Harteck und *R. Edse*, Dampfdruckmessung vom Propan. (Mit 1 Figur im Text) 220

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „VAN 'T HOFF-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie 225

Bücherschau.

H. BILTZ und W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen. 2. Aufl. 226
A. MITTASCH, Katalyse und Determinismus 227
H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie 228
C. SCHÄFER, Einführung in die theoretische Physik. In drei Bänden. III. Bd. 2. Teil. Quantentheorie 228
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 27. Magnesium. Teil B, Lief. 1. 8. Aufl. 229
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59. Eisen. Teil D. Erg.-Bd. 1. 8. Aufl. 229
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59. Eisen. Teil C. 8. Aufl. 229
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Anhang zu Systemnummer 63 bis 68. Legierungen der Platinmetalle. 8. Aufl. 230
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 22. Kalium. Lief. 4. 8. Aufl. 230
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 24. Rubidium. 8. Aufl. 230
Eingegangene Bücher 230

Heft 4.

Ausgegeben im August 1938.

Friedr. Müller und *W. Dürichen*, Das Potential $Cd \mid Cd^{2+}$ in sehr verdünnten Lösungen. (Mit 6 Figuren im Text) 233

Otto Erbacher, Primäre und sekundäre Adsorption von Metallionen an Metalloberflächen. (Mit 1 Figur im Text) 243

Otto Erbacher, Unmittelbare Gleichgewichtsverschiebung infolge Metallionenadsorption an Platin. Über die Größe der aktiven Stellen von Edelmetallen. (Mit 1 Figur im Text) 256

W. D. Walters und *K. F. Bonhoeffer*, Über die Geschwindigkeit des Wasserstoffatom-Austausches von Aceton in verdünnter wässeriger Natronlauge. (Mit 2 Figuren im Text) 265

W. D. Walters, Polymerisation und Kondensation von Formaldehyd in schwerem Wasser 275

K. Kanamaru, *T. Takada* und *K. Maeda*, Über den Einfluß des Trocknungsgrades einer Probe auf deren ζ-Potential. (Mit 5 Figuren im Text) 278

V. Hauk und *W. Neumann*, Die Temperaturabhängigkeit der Spannung im Kautschuk bei konstanter Dehnung. (Mit 6 Figuren im Text) 285

Kurt Sitte und *Vera Daniel*, Über die Diffusion von Elektrolytlösungen. (Mit 19 Figuren im Text) 295

Bücherschau.

GRIMSEHL-TOMASCHEK, Lehrbuch der Physik. Bd. II, Teil 2. 8. Aufl. 319
A. URSPRUNG, Die Messung der osmotischen Zustandsgrößen pflanzlicher Zellen und Gewebe . . 319
S. W. SOUCI, Die Chemie des Moores mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren unter Bezugnahme auf die balneotherapeutische Verwendung des Moores 320

Heft 5.

Ausgegeben im September 1938.

Seite

Gustaf Holst, Zur Photochemie der reversiblen Redoxprozesse. II. Ein photochemisches Gleichgewicht vom Typus $A + BH_2 \underset{h\nu_B}{\overset{h\nu_A}{\rightleftarrows}} AH_2 + B$ mit A und B als photoaktiven Komponenten im sichtbaren Spektrum. (Mit 4 Figuren im Text) 321

T. Kubo und *K. Kanamaru*, Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose. (Mit 17 Figuren im Text) 341

Ernst Jenckel und *Kurt Ueberreiter*, Über Polystyrolgläser verschiedener Kettenlänge. (Mit 23 Figuren im Text) 361

W. v. Luschinsky, Über Verbrennungswärmen von Mono- und Polystyrol . . . 384

G. Spacu und *E. Popper*, Über die Konstitution des Kaliumrhodanids. Refraktometrische Untersuchung 389

Bücherschau.

E. J. B. Willey, Collisions of the Second Kind 393
O. Bauer†, O. Kröhnke und G. Masing, Die Korrosion metallischer Werkstoffe 393
J. Meyer, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. 3. Auflage 394
M. Haitinger, Die Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie 395
A. Thiel, R. Strohecker und H. Patzsch, Taschenbuch für die Lebensmittelchemie 395
E. Müller, Chemie und Patentrecht. 2. Auflage 396
Berichtigung von P. Harteck und R. Edse 396

Heft 6.

Ausgegeben im Oktober 1938.

Anton Kailan und *Franz Ebeneder*, Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern und auf die Gleichgewichtskonstante. II. (Mit 1 Figur im Text) 397

Konstanty Hrynakowski und *Maria Szmyt*, Die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aliphatischen Halogenverbindungen. (Fortsetzung.) (Mit 3 Figuren im Text) 405

Ernst Jänecke, Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische. II. Teil. (Mit 6 Figuren im Text) 413

O. Albert, Viscositätsmessungen an homologen Esterreihen mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen von Thorpe und Roger. (Mit 5 Figuren im Text) 421

Bücherschau.

Max Haitinger, Fluorescenzmikroskopie. Ihre Anwendung in der Histologie und Chemie . . . 430
A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen 431
G. S. Ohm und G. Th. Fechner, Drei Abhandlungen über das Grundgesetz des elektrischen Stromes 432
Farrington Daniels, Chemical Kinetics 432
Gustav Egloff, The Reactions of Pure Hydrocarbons 433
O. Kausch, Das Wasserstoffsuperoxyd. Eigenschaften, Herstellung und Verwendung 434
Eingegangene Bücher 435
Autorenregister von Band 182 436
Sachregister zu Band 177—182 439
Autorenregister zu Band 177—182 459

Energieverhältnisse in wässerigen Edelgaslösungen[1]).

Von

Erich Lange und **Rudolf Watzel.**

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 4. 38.)

1. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

(2) Um Aufschluß über die Größe der zwischen einem gelösten Molekül (*B*) und dem umgebenden Lösungsmittel (*A*) herrschenden Kräfte *AB* zu erhalten, ist (21) eine Aufteilung der der Messung zugänglichen Solvatationsenergie in einen die zwischenmolekularen Kräfte *AA* des Lösungsmittels enthaltenden Lückenbildungsanteil und den die Kräfte *AB* richtiger wiedergebenden Anhaftanteil erforderlich (22). An einem Überblick über die Arten zwischenmolekularer Kräfte wird der allgemeine Charakter der Anziehungskräfte „polfreier" Moleküle erläutert.

(3) Die thermodynamische Ableitung der Solvatationsenergien, und zwar der Lösungsarbeit und der Lösungsentropie von Gasen, macht eine Festlegung von Grundzuständen (31) in der Gas- und in der Lösungsphase erforderlich. Sie wird unter Ausschaltung statistischer Faktoren getroffen. (32) Man erhält so unter Verwendung des Ostwaldschen Löslichkeitskoeffizienten für Gase α' für die zugehörige Grundlösungsarbeit (für Wasser als Lösungsmittel: Grundhydratationsarbeit)

$$\mathfrak{A}_{Hy} = -RT \ln \alpha'$$

und (33) für die Lösungswärmen (Hydratationswärmen):

$$\mathfrak{U}_{Hy} = RT^2 \frac{d \ln \alpha'}{dT} (+ RT^2 \beta) \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{W}_{Hy} = -RT + RT^2 \frac{d \ln \alpha'}{dT} (+ RT^2 \beta).$$

Nach bekannten thermodynamischen Beziehungen ergibt sich hieraus die partielle Molwärme des gelösten Stoffes und (34) die Grundlösungsentropie sowie die partielle molare Entropie.

(4) Die in (3) abgeleiteten Grundhydratationsenergien und partiellen molaren Größen werden für das System Edelgas—Wasser ermittelt und für die sechs Edelgase *He*, *Ne*, *Ar*, *Kr*, *X*, *Em* graphisch dargestellt.

(51) Um die zwischen gelöstem Molekül und Lösungsmittel wirkenden reinen Anhaftwärmen zu erhalten, wird die für die Bildung einer Lücke von der Größe des gelösten Moleküls aufzuwendende Lückenbildungswärme für Wasser als Lösungsmittel abgeschätzt und daraus die Anhaftwärme für die sechs Edelgase nach der allgemeinen Beziehung

Anhaftenergie = Hydratationsenergie − Lückenbildungsenergie
(dem System zugeführte Energien positiv gerechnet)

---

[1]) Für die Zusammenstellung der Zahlenwerte der Hydratationsenergien der Edelgase bot eine Reihe von Näherungswerten, die von Dr. Hermann Sattler auf ähnlicher Grundlage gewonnen worden waren, wertvolle Anregungen.

ermittelt. In ähnlicher Weise wird (52) durch Abschätzung der Lückenbildungsarbeit die Grundanhaftarbeit und schließlich hieraus (53) die Grundanhaftentropie für die Edelgase in Wasser gewonnen.

(61) Schon die so gewonnenen Grundhydratationsenergien der Edelgase in Wasser sind verhältnismäßig große Werte, die mit steigendem Atomradius des Edelgases zunehmen. Noch größer (62) sind jedoch die Beträge, die sich für die Anhaftenergien der Edelgase in Wasser ergeben, z. B. für *Em* 30 kcal. Sie kommen größenordnungsmäßig den Energien chemischer Reaktionen gleich. Auf ihre Bedeutung für die Beurteilung der Energieverhältnisse anderer Systeme, in denen auch nichtpolfreie Moleküle gelöst sind, wird hingewiesen.

2. Die Energien des Solvatationsvorganges.

(21) Unterscheidung von Solvatations-, Lückenbildungs- und Anhaftenergie [1].

Trotz der großen theoretischen und praktischen Bedeutung der Lösungen sind unsere Kenntnisse über die Natur und Stärke der Bindungskräfte zwischen dem gelösten Teilchen *B* und den Molekülen *A* des umgebenden Lösungsmittels ungeachtet der bisher schon aufgewandten Mühe in manchen Grundfragen durchaus noch lückenhaft. Um über die Natur und Stärke der den gelösten Zustand kennzeichnenden Kräfte *AB* Aufschluß zu bekommen, sind beispielsweise weder die meßbaren Lösungswärmen eines festen Stoffes noch die sogenannten Solvatationswärmen gasförmiger Teilchen unmittelbar geeignet. In ersteren sind bekanntlich u. a. die die Kräfte *BB* zum Ausdruck bringenden Sublimations- oder Gitterenergien mitenthalten, während die Solvatationswärmen noch Energieanteile umfassen, die zur Schaffung der Lücke für das gelöste Teilchen *B* durch Überwindung der zwischen den Molekülen des Lösungsmittels herrschenden Kräfte *AA* aufzuwenden sind: Lückenbildungsenergie. Als geeignetstes Maß für die eigentlichen Lösungskräfte *AB* erscheinen die aus den Lösungswärmen durch Berücksichtigung der erwähnten Sublimations- und Lückenbildungsenergien abschätzbaren Anhaftenergien [2]. Theoretisch am einfachsten ist deren Abschätzung für unendlich verdünnte Lösungen, bei denen eine bei höheren Konzentrationen mitzuberücksichtigende Verwicklung durch mitwirkende Kräfte *BB* zwischen den gelösten Teilchen selbst wegfällt.

---

[1]) Siehe hierzu E. Lange und K. Nagel, Z. Elektrochem. **42** (1936) 60, Anm. 2. [2]) E. Lange und W. Martin, Z. Elektrochem. **42** (1936) 668. Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 238.

(22) Die Natur der zwischenmolekularen Kräfte.

Selbst diese Anhaftenergien sind noch keine einfach zu deutenden Größen, da die ihnen zugrunde liegenden Kräfte AB ganz verschiedener Natur sein können. Es empfiehlt sich darum, vier verschiedene Molekülarten zu unterscheiden, je nachdem, in welchem Umfange elektrostatische Zusatzkräfte auf Grund eines mehr oder weniger ausgeprägten polaren Charakters außer den zwischen den polfreien Molekülen wirkenden zwischenmolekularen Kräften mitenthalten sind[1]). Diese polfreien Kräfte sind hierbei wahrscheinlich weitgehend im Sinne der LONDONschen Dispersionskräfte[2]) aufzufassen[3]). Sonach ergibt sich folgende Einteilung (vgl. auch Fig. 1):

1. Polfreie Moleküle (z. B. Argon),
2. Teilpolmoleküle, ohne Gesamtdipolmoment aber mit Teildipolmomenten von Molekülteilen (z. B. *p*-Dichlorbenzol, Dioxan),
3. Dipolmoleküle (z. B. H_2O),
4. können Ionen mit dem am stärksten ausgeprägten „einpolaren" Charakter angefügt werden, wenn auch deren Kraftwirkungen über die bei den ersten drei Arten vorkommenden VAN DER WAALSschen Kräfte hinausgehen.

Ungeachtet dieser steigenden Polarität kommen die der ersten „polfreien" Molekülart eigentümlichen Kräfte auch in allen anderen Gruppen vor.

Je nachdem, welcher dieser vier Arten die Moleküle A des Lösungsmittels und die Moleküle B des gelösten Stoffes angehören, können in bezug auf die Mitwirkung polarer Kräfte 16 Lösungsarten unterschieden werden (Fig. 1). Die Lösungskräfte AB zwischen polfreien Molekülarten A und B müssen in allen anderen Arten ebenfalls vorkommen. Ein Aufschluß über ihre Größe muß daher von allgemeinem Interesse für das gesamte Gebiet der Lösungsarten sein. Wegen der großen praktischen Bedeutung des Dipolmoleküls Wasser als verbreitetstes Lösungsmittel ist im besonderen ein entsprechender, möglichst experimentell begründeter Aufschluß über die Größe der Anhaftkräfte in einem Stoffsystem wichtig, bei dem ein einfaches polfreies Edelgasmolekül in Wasser gelöst ist, da eine theoreti-

[1]) Siehe die einschlägigen Bemerkungen bei H. STREECK, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 105. [2]) F. LONDON, Z. Physik **63** (1930) 245. [3]) Über polfreie Kräfte vgl. auch J. H. HILDEBRAND, Solubility of Non-Electrolytes. New York 1936, insbesondere S. 93ff. Ferner den Bericht über die Aussprachetagung der Faraday-Gesellschaft, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1.

sche Berechnung, etwa auf Grund der LONDONschen Vorstellungen, gegenwärtig kaum möglich erscheint.

Die Ermittlung der Anhaftenergien dieses Stoffsystems kann auf dem Wege über die thermodynamisch zu unterscheidenden Lösungsarbeiten, Lösungsentropien und Lösungswärmen der Edelgase in Wasser, die dann in diesem besonderen Falle als Hydratationsenergien bezeichnet werden können, und die zugehörigen abschätzbaren Lückenbildungsenergien erfolgen.

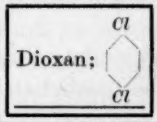
Gelöster Stoff *B* \ Lösungsmittel *A*	Polfreies Molekül	Teilpol	Dipol	Ion
Polfreies Molekül	*X*; *He*	Dioxan; *Ar*	H_2O; *He*	
Teilpol		Dioxan; 	H_2O; Dioxan	
Dipol		Dioxan; H_2O	H_2O; C_2H_5OH	
Ion			H_2O; Na^+, Cl^-	$PbCl_2$; Na^+, Cl^-

Fig. 1. Arten zwischenmolekularer Kräfte zwischen gelöstem Stoff *B* und Lösungsmittel *A*, Beispiele[1]).

3. Zur Thermodynamik der Lösungsenergien.

Von den zunächst interessierenden thermodynamischen Lösungsenergien der Gase ist die irreversible Lösungswärme bei idealer Verdünnung des Gases und der Lösung von der Konzentration der Gasphase und der Lösungsphase unabhängig. Dies würde auch für

[1]) Wegen der verwendeten Phasensymbole (flüssig: einmal, gasförmig: keinmal unterstrichen) vgl. E. LANGE, Z. Elektrochem. **40** (1934) 655.

die zugehörigen Anhaftwärmen gelten. Dagegen ist die entsprechende Lösungsarbeit und Lösungsentropie nur dann definiert, wenn die Konzentration und damit der Druck des sich lösenden Gases und die Konzentration des gelösten Gases durch entsprechend gewählte Grundkonzentrationen[1]) festgelegt sind.

Unmittelbare Messungen der Lösungswärmen der Edelgase in Wasser liegen bisher nicht vor, doch können diese Beträge aus den entsprechenden Lösungsarbeiten und ihren Temperaturkoeffizienten berechnet werden.

(31) Festlegung der Grundzustände.

Da nun die Grundlösungsarbeiten als Ausgangspunkt für die Beurteilung der zwischenmolekularen Kräfte AB dienen sollen, dürfen in ihnen außer den den Übergang vom ungebundenen Gaszustand in den gelösten Zustand zum Ausdruck bringenden Solvatationsarbeiten keine statistischen Anteile enthalten sein, wie sie durch etwaige Konzentrationsänderungen des Gases bei seinem Übergang in die Lösung entstehen können. Es müssen daher die Grundzustände so gewählt werden, daß in der Gasphase und in der Lösungsphase gleiche Gaskonzentration herrscht[2]). Ein Gas, bei dem im Sonderfall unter dieser Bedingung Gleichgewicht bestünde, könnte als „affinitätslos" bezeichnet werden. Es wäre dann die Ostwaldsche Löslichkeit $\alpha' = c_{\text{Lös.}}/c_{\text{Gas}} = 1$ und die zugehörige rein chemische (= innere) Grundlösungsarbeit = 0[3]). Zugleich müßte die von äußerer Volumenarbeit unabhängige, also der inneren Verdampfungswärme entsprechende „innere Lösungswärme", die für Wasser als Lösungsmittel als Hydratationswärme $\mathfrak{U}_{\text{Hy}}$ zu bezeichnen ist, für ein solches Gas = 0 sein.

---

[1]) Die deutschen Bezeichnungen „Grundzustände", „Grundlösungsarbeiten" usw. (im Gegensatz zu „Restgrößen") entsprechen dem Vorschlag von W. Schottky (Thermodynamik, Berlin 1929).

[2]) J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 229, J. A. V. Butler, C. N. Ramchandani und D. W. Thomson, J. chem. Soc. London **1935**, 647 haben bei der Berechnung der Grundhydratationsarbeiten einiger organischer Verbindungen diesem Umstand nicht Rechnung getragen, da sie als Grundzustand für die Gasphase einen Druck von 1 mm *Hg* und für die Lösungsphase, wie sich aus ihren Formeln ergibt, die Molenbruchkonzentration $N = 1$ angenommen haben. Die so errechneten Werte unterscheiden sich um rund 8 kcal von den Werten, die nach der auch von Butler angegebenen obigen Gleichung (1) erhalten werden.

[3]) In diesem Falle wäre also nach Gleichung (13) die Anhaftarbeit gleich der negativen Lückenbildungsarbeit.

Von dieser Grundlage ausgehend ergeben sich für den praktischen Fall eines realen=nicht affinitätslosen Gases mit von Eins abweichenden Werten für den OSTWALDschen Koeffizienten α' der Gaslöslichkeit die folgenden thermodynamischen Beziehungen.

(32) Die Grundlösungsarbeit.

Für die Grundlösungsarbeit, im Sonderfall Grundhydratationsarbeit $\mathfrak{A}_{Hy}$, die zuzuführen ist, wenn 1 Mol des betreffenden Gases B von der Gaskonzentration c_{Gas} isotherm und umkehrbar in eine unendlich große Menge der betreffenden Gaslösung von gleich großer Konzentration $c_{Lös.}$ übergeht, ergibt sich:

$$\mathfrak{A}_{Hy} = -RT \ln \alpha'. \tag{1}$$

Bekanntlich hängt dieser OSTWALDsche Koeffizient α' mit dem nach BUNSEN definierten Koeffizienten $\alpha = \frac{V_{\text{Gas gelöst, } 273°, 1 \text{ Atm.}}}{V_{Lös.}}$ nach

$$\alpha' = \alpha\,(T/273) \tag{2}$$

zusammen, wobei die bisweilen zu findende Angabe $V_{Lösungsmittel}$ hier durch das fast gleiche $V_{Lös.}$ ersetzt ist.

(33) Die Lösungswärmen.

Die zugehörige zuzuführende innere Lösungswärme (Hydratationswärme) $\mathfrak{U}_{Hy}$ ergibt sich, bei Vernachlässigung des Einflusses der thermischen Ausdehnung der Lösung, aus dem gemessenen Temperaturkoeffizienten der nach OSTWALD definierten Gaslöslichkeit nach

$$\mathfrak{U}_{Hy} = RT^2 \frac{d \ln \alpha'}{dT} \tag{3}$$

und die das Wärmeäquivalent der (äußeren) Volumenarbeit RT mitenthaltende äußere Hydratationswärme $\mathfrak{W}_{Hy}$ nach

$$\mathfrak{W}_{Hy} = \mathfrak{U}_{Hy} - RT = RT^2 \frac{d \ln \alpha'}{dT} - RT. \tag{4}$$

Berücksichtigt man dagegen, daß bei einem Übergang zu einer höheren Temperatur sich die verdünnte Lösung ausdehnt, und nimmt man dafür den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des reinen Lösungsmittels $\beta = d \ln V/dT$ an, dann ergibt ein entsprechender Kreisprozeß

$$\mathfrak{U}_{Hy} = RT^2 \frac{d \ln \alpha'}{dT} + RT^2 \beta. \tag{5}$$

Bei Wasser als Lösungsmittel kann in der Nähe der Zimmertemperatur der rund 40 cal betragende Korrekturbetrag $RT^2\beta$ gegenüber den meisten $\mathfrak{U}_{Hy}$-Werten vernachlässigt werden. Bei anderen Lösungsmitteln ist dagegen $RT^2\beta$ fünf- bis zehnmal größer[1]).

[1]) Daß in solchen Fällen die thermische Ausdehnung des Lösungsmittels nicht vernachlässigt werden sollte, hat auch J. HORIUTI, Z. Elektrochem. **39** (1933)

Bei Verwendung des BUNSENschen Koeffizienten α der Gaslöslichkeit wandelt sich nach Gleichung (2) die obige Beziehung (3) um in

$$\mathfrak{U}'_{Hy} = RT^2 \frac{d \ln \alpha}{dT} + RT, \tag{6}$$

bzw. (4) um in

$$\mathfrak{W}_{Hy} = \mathfrak{U}_{Hy} - RT = RT^2 \frac{d \ln \alpha}{dT}. \tag{7}$$

Aus dem Temperaturverlauf der „inneren" Hydratationswärmen $\mathfrak{U}_{Hy}$ ist der Temperaturkoeffizient $\partial \mathfrak{U}_{Hy}/\partial T$ der Gase zu entnehmen, und hieraus läßt sich nach

$$\bar{c} = \frac{\partial \mathfrak{U}_{Hy}}{\partial T} + C_{(v)} \tag{8}$$

die partielle Molwärme der in Wasser gelösten Gase berechnen.

(34) Die Grundlösungsentropie.

Die zugehörige Grundlösungsentropie (Grundhydratationsentropie) $\mathfrak{S}_{Hy}$ ergibt sich daraus nach

$$\mathfrak{S}_{(p)\,Hy} = \frac{\mathfrak{W}_{Hy} - \mathfrak{R}_{Hy}}{T} \tag{9a}$$

bzw.

$$\mathfrak{S}_{(v)\,Hy} = \frac{\mathfrak{U}_{Hy} - \mathfrak{R}_{Hy}}{T}. \tag{9b}$$

Die partiellen molaren Entropien $s_{(B)}$ der Edelgase in Wasser für die Grundkonzentration erhält man nach

$$s_{(B)} = \mathfrak{S}_{(p)\,Hy} + s^B, \tag{10}$$

wobei s^B die absolute molare Entropie des reinen Gases bei der gewählten Grundkonzentration $c_{Gas}\,(= c_{Lös.})$ bei $p_{Gas} = 1$ Atm. ist. Diese kann man berechnen[1]) nach

$$s^B = c_p^0 \ln T + 4{\cdot}573\, C + c_p^0, \tag{11}$$

$$C = -1{\cdot}587 + 1{\cdot}5 \log M + \log g, \tag{12}$$

wenn c_p^0 die Molwärme des Gases bei konstantem Druck (für Edelgase $= 5$), C die chemische Konstante, M das Molekulargewicht, g das Quantengewicht (bei den einatomigen Edelgasen $= 1$) des betreffenden Edelgases bedeutet.

4. Die Hydratationsenergien der Edelgase in Wasser.

Bei der Berechnung der verschiedenen Hydratationsenergien der Edelgase nach vorstehenden Beziehungen kann man von den von

---

20, betont, der auf einem anderen Wege die gleiche Formel für die Berechnung der Solvatationswärmen ableitet.

[1]) H. ULICH, Chemische Thermodynamik. Dresden und Leipzig 1930. S. 200.

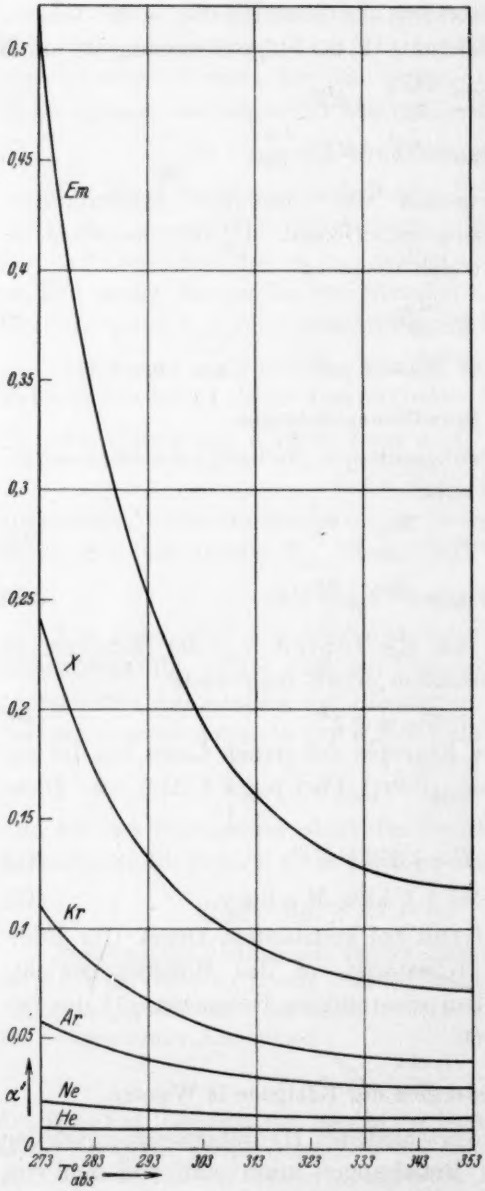


Fig. 2. OSTWALDscher Löslichkeitskoeffizient $\alpha' = \frac{c_{Lös.}}{c_{Gas}}$ für das System

Edelgas	H_2O; Edelgas
c_{Gas}	$c_{Lös.}$

S. VALENTINER[1]) zusammengestellten Werten der OSTWALDschen Löslichkeitskoeffizienten der sechs Edelgase ausgehen. Die von ihm ermittelten Interpolationsformeln für

H_2O; *He*

$$\log \alpha' = 532\,(1/T) + 3{\cdot}68 \log T - 12{\cdot}933,$$

H_2O; *Ne*

$$\log \alpha' = 1981\,(1/T) + 13{\cdot}11 \log T - 40{\cdot}860,$$

H_2O; *Ar*

$$\log \alpha' = 3069\,(1/T) + 20{\cdot}01 \log T - 61{\cdot}230,$$

H_2O; *Kr*

$$\log \alpha' = 4343\,(1/T) + 28{\cdot}29 \log T - 85{\cdot}782,$$

H_2O; *X*

$$\log \alpha' = 5220\,(1/T) + 34{\cdot}04 \log T - 102{\cdot}660,$$

H_2O; *Em*

$$\log \alpha' = 6279\,(1/T) + 40{\cdot}94 \log T - 123{\cdot}022$$

liefern für ein Temperaturgebiet von $T = 273°$ bis $T = 353°$ die in Fig. 2 graphisch dargestellten α'-Werte.

[1]) S. VALENTINER, Z. Physik **42** (1927) 253; bezüglich *He* und *Ne* siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd. II, 1, 479. Es wäre zu

Die nach Gleichung (1), (3), (4) und (9b) berechneten Grundhydratationsarbeiten $\mathfrak{R}_{Hy}$, „inneren" Hydratationsenergien $\mathfrak{U}_{Hy}$, (äußeren) Hydratationswärmen $\mathfrak{W}_{Hy}$ und Grundhydratationsentropien[1]) $\mathfrak{S}_{(c)Hy}$ sind in den Fig. 3, 4, 5 und 6 graphisch wiedergegeben. Tabelle 1

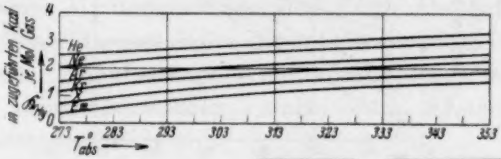


Fig. 3. Grundhydratationsarbeiten $\mathfrak{R}_{Hy}$ für das System $\frac{\text{Edelgas}}{c_{Gas}} + \frac{H_2O;\ \text{Edelgas}}{c_{Lös.}}$ bei $c_{Gas} = c_{Lös.}$.

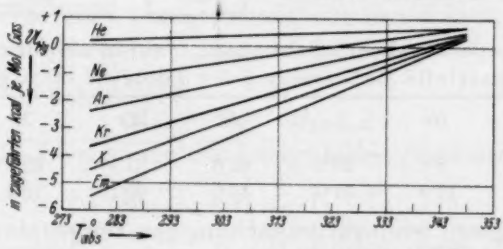


Fig. 4. Innere Hydratationswärmen $\mathfrak{U}_{Hy}$ für das System $\frac{\text{Edelgas}}{c_{Gas}} + \frac{H_2O;\ \text{Edelgas}}{c_{Lös.}}$

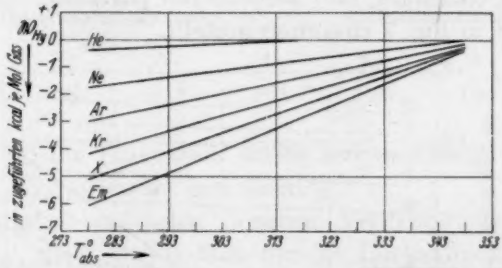


Fig. 5. Hydratationswärmen $\mathfrak{W}_{Hy}$ für das System $\frac{\text{Edelgas}}{c_{Gas}} + \frac{H_2O;\ \text{Edelgas}}{c_{Lös.}}$

begrüßen, wenn die in manchen Löslichkeitsangaben von Gasen offenbar noch enthaltenen Unsicherheiten durch genauere Neubestimmung beseitigt werden könnten.

[1]) Die von J. A. V. Butler und W. S. Reid, J. chem. Soc. London **1936**, 1172, J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 235, offenbar auf ähnlicher Grundlage für 25° C abgeschätzten Hydratationsentropien der Edelgase müssen wegen der anderen Grundkonzentration in der Gas- und Lösungsphase um 27 Entropieeinheiten negativer sein als die in Fig. 6 wiedergegebenen Zahlenwerte. Abgesehen von nicht begründbaren restlichen Abweichungen geben sie das gleiche Bild.

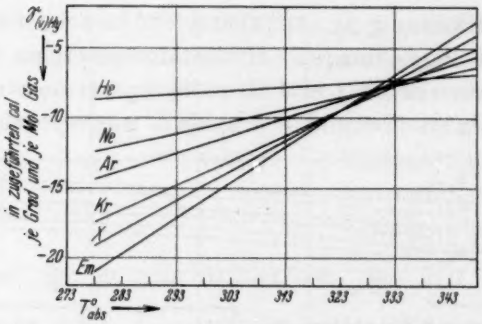


Fig. 6. Grundhydratationsentropien $\mathfrak{S}_{(v)\,Hy}$ für das System $\frac{\text{Edelgas}}{c_{Gas}} + \frac{H_2O;\ \text{Edelgas}}{c_{Lös.}}$ bei $c_{Gas} = c_{Lös.}$.

Tabelle 1. Temperaturkoeffizient der „inneren" Hydratationswärme $\partial \mathfrak{U}_{Hy}/\partial T$ und partielle Molwärmen $\bar{c}$ der Edelgase in cal/Grad/1 Mol Gas.

	He	*Ne*	*Ar*	*Kr*	*X*	*Em*
$\partial \mathfrak{U}_{Hy}/\partial T$	8·0	28·9	42·0	57·7	69·4	82·7
$\bar{c}$	11·0	31·9	45·0	60·7	72·4	85·7

enthält die nahezu temperaturunabhängigen Temperaturkoeffizienten $\partial \mathfrak{U}_{Hy}/\partial T$ und die partiellen Molwärmen $\bar{c}$ der sechs Edelgase. Die nach Gleichung (11) und (12) berechneten molaren Entropiewerte s^B und die nach Gleichung (10) berechneten partiellen molaren Entropien $s_{(B)}$ sind in Fig. 7 zusammengestellt.

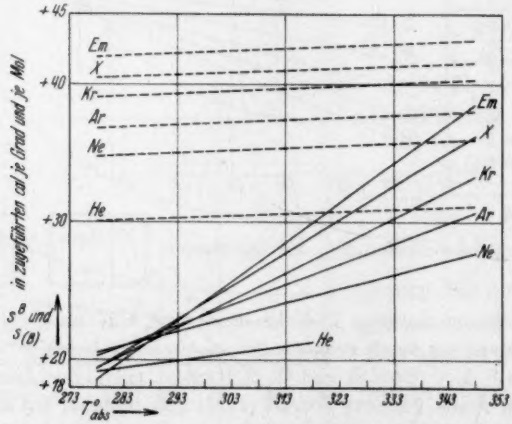


Fig. 7. Molare Entropiewerte s^B (– – – –) und partielle molare Grundentropiewerte $s_{(B)}$ (———) der Edelgase im System $\frac{H_2O;\ \text{Edelgas}}{c_{Lös.}}$ bei $c_{Lös.} = (c_{Gas}$ für $p = 1$ Atm.).

5. Abschätzung der Lückenbildungs- und Anhaftenergien für das System Edelgas—Wasser.

Zur Beurteilung der Kräfte AB zwischen den gelösten Edelgasmolekülen und den umgebenden Wassermolekülen mögen aus den eben angegebenen Hydratationsenergien durch Abschätzung der zugehörigen Lückenbildungsenergien die entsprechenden Anhaftenergien allgemein nach Anhaftenergie = Grundlösungsenergie — Lückenbildungsenergie ermittelt werden, wobei dem System zugeführte Energien positiv gerechnet sind.

(51) Lückenbildungs- und Anhaftwärme.

Die aufgenommene Anhaftwärme $\mathfrak{U}_{\text{Anh.}}$ ergibt sich, wie bereits in einer früheren Arbeit[1]) gezeigt wurde, aus den obigen, zugeführten, inneren Hydratationswärmen $\mathfrak{U}_{\text{Hy}}$ und den aufzuwendenden Lückenbildungswärmen $\mathfrak{U}_{\text{Lü, Gas}}$ nach

$$\mathfrak{U}_{\text{Anh.}} = \mathfrak{U}_{\text{Hy}} - \mathfrak{U}_{\text{Lü, Gas}}. \tag{13}$$

Die für die Berechnung der Lückenbildungswärmen nach

$$\mathfrak{U}_{\text{Lü, Gas}} = \lambda_{i,\,H_2O} \cdot \left(\frac{r_{\text{Gas}}}{r_{H_2O}}\right)^2 \tag{14}$$

benötigten Quotienten $(r_{\text{Edelgas}}/r_{H_2O})^2$ wurden durch Mittelung der nach den Methoden der inneren Reibung[2]), der Molekularrefraktion[3]) und der kritischen Daten[3]) (nach VAN DER WAALS und nach WOHL) berechneten Radienverhältnisse r_{Gas}/r_{H_2O} erhalten und ergaben für

	He	*Ne*	*Ar*	*Kr*	*X*	*Em*
$\left(\frac{r_{\text{Edelgas}}}{r_{H_2O}}\right)^2$	0·58	0·72	1·25	1·56	1·96	(2·35)

Der Wert (2·35) für Emanation wurde aus den übrigen Verhältniszahlen durch Extrapolation gewonnen[4]).

Die ebenfalls benötigten inneren Verdampfungswärmen des Wassers $\lambda_{i,\,H_2O}$, die man als Maß für die Lückenbildungsarbeit für N Moleküle eines in H_2O gelösten Stoffes von der Größe des Wassermoleküls verwenden kann[1]), sind für die Temperaturen $T = 278$ bis $T = 348$ in Tabelle 2, Spalte 2 enthalten.

---

[1]) E. LANGE und W. MARTIN, Z. Elektrochem. **42** (1936) 668. Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 238. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Hw. I, 119; Erg.-Bd. I, 69. [3]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd. I, 69. [4]) Für den Fall, daß das zu lösende Molekül keine Kugelgestalt besitzt, müßte das Oberflächenverhältnis in entsprechend geänderter Weise berücksichtigt werden. J. A. V. BUTLER, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 229, ermittelt die Lückenbildungsenergie auf Grund sterischer Betrachtungen aus der Anzahl der zwischen den Wassermolekülen zu lösenden Kontaktstellen.

Tabelle 2. Lückenbildungsenergien für N Moleküle H_2O in H_2O.

$T°$ abs.	$\mathfrak{U}_{Lü,\,H_2O}$ kcal/1 Mol Gas	$\mathfrak{H}_{Lü,\,H_2O}$ kcal/1 Mol Gas	$\mathfrak{S}_{Lü,\,H_2O}$ cal/Grad/1 Mol Gas
278	10·16	6·56	12·90
288	10·03	6·43	12·50
298	9·91	6·31	12·08
308	9·79	6·19	11·68
318	9·66	6·07	11·28
328	9·55	5·96	10·94
338	9·42	5·85	10·56
348	9·29	5·74	10·20

Die hiernach für die Anhaftwärmen $\mathfrak{U}_{Anh.}$ der Edelgase an Wasser erhaltenen Beträge sind in Fig. 8 wiedergegeben.

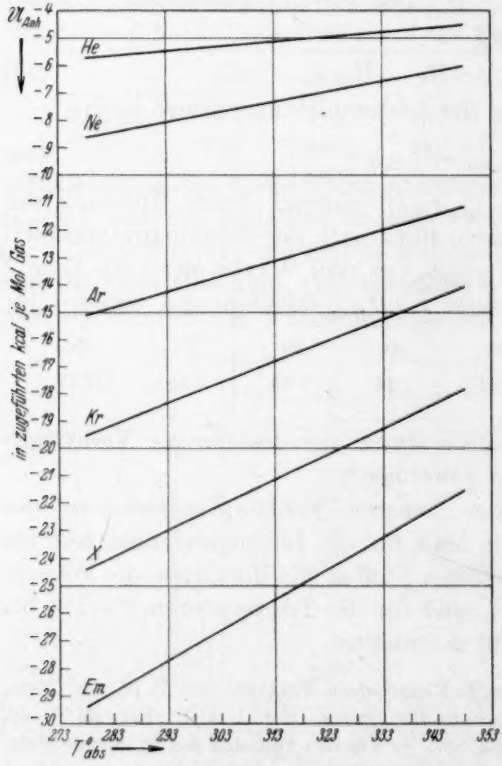
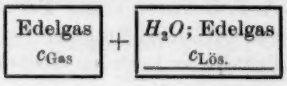


Fig. 8. Anhaftwärmen $\mathfrak{U}_{Anh.}$ für das System



(52) Lückenbildungs- und Anhaftarbeit.

Die Ermittlung der entsprechenden aufgenommenen Grundanhaftarbeit $\mathfrak{H}_{Anh.}$ nach

$$\mathfrak{H}_{Anh.} = \mathfrak{H}_{Hy} - \mathfrak{H}_{Lü,\,Gas} \quad (15)$$

setzt die Abschätzung der aufzuwendenden Lückenbildungsarbeit voraus.

Wie schon bei der Abschätzung der Lückenbildungswärmen darf auch diese Größe deshalb nicht aus der makroskopischen Oberflächenarbeit der betreffenden Flüssigkeit entnommen werden, weil in letzterer Arbeitsbeträge enthalten sind, die durch die nachträgliche Ausrichtung der Flüssigkeitsmoleküle an der makroskopischen Oberfläche bedingt

sind[1]). Vielmehr erscheint auch hier der entsprechende Weg über eine geeignet definierte rein chemische Verdampfungsarbeit zweckmäßiger.

Nun enthält eine Verdampfungsarbeit im allgemeinen rein statistische Anteile, je nachdem welchen Gasdruck bzw. welches Molvolumen man der definierten gasförmigen Endphase zuschreibt. Am nächsten dürfte man einem von rein statistischen Anteilen freien Betrag der rein chemischen (inneren) Verdampfungsarbeit kommen, wenn man sich die flüssigen Moleküle in einen hypothetischen Dampfzustand übergeführt denkt, dessen Molvolumen gleich groß wie das

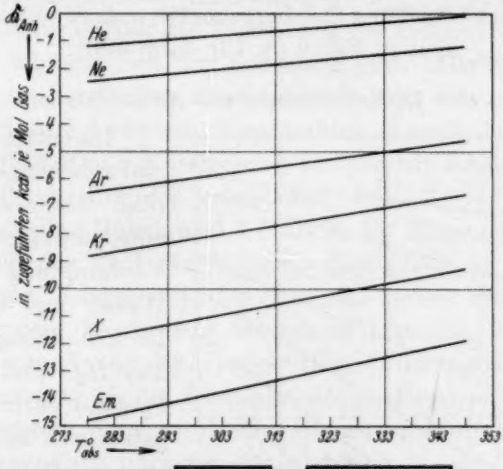


Fig. 9. Anhaftarbeiten $\mathfrak{A}_{Anh.}$ für das System $\boxed{\text{Edelgas}\ c_{Gas}} + \boxed{H_2O;\ \text{Edelgas}\ \underline{c_{Lös.}}}$ bei $c_{Gas} = c_{Lös.}$

der Flüssigkeit ist, in dem aber die zwischenmolekularen Kräfte als überwunden gelten können. Eine solche Verdampfungsarbeit läßt sich aus dem beim Verdampfungsgleichgewicht gleich Null zu setzenden Betrag der chemischen inneren Verdampfungsarbeit abschätzen, wenn man sich 1 Mol Dampf vom Molvolumen v_D des Gleichgewichtsdampfes unter Aufwand der Restarbeit $RT \ln v_D/v_{fl.}$ isotherm und umkehrbar bis zu einem hypothetischen Gasvolumen verdichtet denkt, das gleich dem Molvolumen $v_{fl.}$ der Flüssigkeit ist. Diese sich ergebenden, hypothetischen, „rein chemisch" bedingten Verdampfungs-

[1]) So versucht H. H. Uhlig, J. physic. Chem. **41** (1937) 1215, eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung des Lösungsmittels und der Gaslöslichkeit aufzustellen, wobei er allerdings einen reversiblen Arbeitsbetrag für die Lückenbildung mit einem irreversiblen Wärmebetrag für die Auflösung koppelt.

arbeiten für 1 Mol H_2O sind in Tabelle 2, Spalte 3 für die in Betracht kommenden Temperaturen zusammengestellt.

Wie in allen entsprechenden früheren Überlegungen werden diese Beträge als Maß für die bei der Bildung von N Flüssigkeitslücken von der Größe eines Wassermoleküls aufzuwendende rein chemische Lückenbildungsarbeit $\mathfrak{K}_{\text{Lü, }H_2O}$ angesehen. Die Ermittlung der Lückenbildungsarbeit für N Edelgasmoleküle mit einem r_{Gas}/r_{H_2O}-mal größeren Halbmesser ergibt sich sinngemäß zu

$$\mathfrak{K}_{\text{Lü, Gas}} = \mathfrak{K}_{\text{Lü, }H_2O} \cdot (r_{\text{Gas}}/r_{H_2O})^2. \tag{16}$$

Die damit nach Gleichung (15) berechneten aufzuwendenden Anhaftarbeiten $\mathfrak{K}_{\text{Anh.}}$ sind in Fig. 9 (S. 13) dargestellt.

(53) Lückenbildungs- und Anhaftentropie.

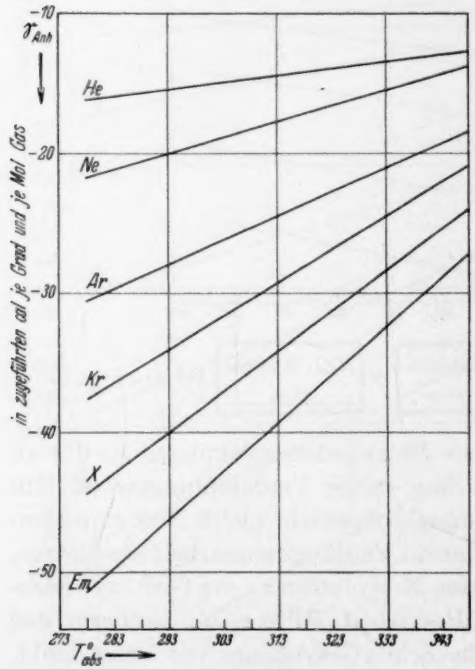


Fig. 10.
Grund-Anhaftentropien $\mathfrak{S}_{\text{Anh.}}$ für das System $\boxed{\text{Edelgas}\ c_{\text{Gas}}} + \boxed{H_2O;\ \text{Edelgas}\ \underline{c_{\text{Lös.}}}}$ bei $c_{\text{Gas}} = c_{\text{Lös.}}$.

Die entsprechenden, von statistischen Anteilen freien, rein chemischen Grundentropiewerte $\mathfrak{S}_{\text{Lü, }H_2O}$ für die Verdampfung von 1 Mol Wasser und damit für die Lückenbildung für N Moleküle H_2O sind in Tabelle 2, Spalte 4 enthalten. Sie ergaben sich nach

$$\mathfrak{S}_{\text{Lü, }H_2O} = \frac{\mathfrak{U}_{\text{Lü, }H_2O} - \mathfrak{K}_{\text{Lü, }H_2O}}{T}. \tag{17}$$

Die hieraus nach

$$\left.\begin{aligned}&\mathfrak{S}_{\text{Lü, Gas}}\\ &= \mathfrak{S}_{\text{Lü, }H_2O} \cdot (r_{\text{Gas}}/r_{H_2O})^2\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

oder nach

$$\mathfrak{S}_{\text{Lü, Gas}} = \frac{\mathfrak{U}_{\text{Lü, Gas}} - \mathfrak{K}_{\text{Lü, Gas}}}{T} \tag{19}$$

berechneten Lückenbildungsentropien ergeben nach

$$\mathfrak{S}_{\text{Anh.}} = \mathfrak{S}_{\text{Hy}} - \mathfrak{S}_{\text{Lü, Gas}} \tag{20}$$

die Grundanhaftentropie für die Bedingung $c_{\text{Lös.}} = c_{\text{Gas}}$, die auch nach

$$\mathfrak{S}_{\text{Anh.}} = \frac{\mathfrak{U}_{\text{Anh.}} - \mathfrak{K}_{\text{Anh.}}}{T} \tag{21}$$

ermittelt werden kann. Sie sind in Fig. 10 wiedergegeben.

6. Besprechung der ermittelten Hydratations- und Anhaftenergien[1]).

(61) Die Hydratationsenergien.

Ein Überblick über die graphisch dargestellten Hydratationsenergien $\mathfrak{R}_{Hy}$, $\mathfrak{U}_{Hy}$, $\mathfrak{W}_{Hy}$, $\mathfrak{S}_{Hy}$ (Fig. 3, 4, 5, 6) führt zweifellos zu dem Eindruck, daß die bei der Auflösung von Edelgasen in Wasser meßbar auftretenden Beträge verhältnismäßig groß, weitgehend individuell[2]) und merklich temperaturabhängig sind. Am kleinsten sind noch die positiven $\mathfrak{R}_{Hy}$-Werte (Fig. 3), die also einen Arbeitsaufwand zum Ausdruck bringen, offenbar, wie der Vergleich mit den noch zu besprechenden Anhaftarbeiten $\mathfrak{R}_{Anh.}$ (Fig. 9) lehrt, weil beim Hydratationsvorgang das Vorzeichen der aufzuwendenden positiven Lückenbildungsarbeit den Ausschlag gibt. Alle Hydratationsenergien bringen die stärkere Bindungskraft beim Übergang vom *He* zur *Em* deutlich zum Ausdruck. Verständlich ist auch, daß im wesentlichen diese Affinitäten mit steigender Temperatur zurückgehen. Besonders auffallend sind die erheblichen mit $\partial\mathfrak{U}_{Hy}/\partial T$ zusammenhängenden partiellen Molwärmen $\bar{c}$ (Tabelle 1). Hiernach liegt offenbar hinsichtlich der Zahl der Wärmefreiheitsgrade in der Hydrathülle der gelösten Edelgasmoleküle eine ganz andere Struktur als im reinen Wasser vor. Es verdient besonderes Interesse, daß trotzdem die partiellen molaren Entropien (Fig. 7) der gelösten Edelgase merklich kleiner sind als die Entropien der gasförmigen reinen Edelgase. Im Gegensatz dazu sei daran erinnert, daß die $\partial\mathfrak{U}/\partial T$-Werte für gelöste Elektrolyte stark negativ sind[3]).

Schon diese Hydratationsenergien dürften von theoretischer und praktischer Bedeutung sein, wenn man sie zum Verständnis des gelösten Zustandes zum Vergleich mit den entsprechenden Hydratationsenergien anderer Moleküle oder Ionen heranzieht, die hinsichtlich ihres polaren Charakters auch verwickelter gebaut oder größer sein können als die Edelgasmoleküle.

---

[1]) Durch genauere Neubestimmung der zugrunde liegenden α'-Werte können sich vielleicht etwas die daraus berechneten Energien, aber kaum die aus diesen gezogenen Schlußfolgerungen wesentlich ändern. [2]) Die Größe der Kräfte *AB* zeigt bisweilen einen ähnlichen Verlauf wie die der Kräfte *BB*. Die Individualität der ersteren kommt z. B. in der verschiedenen Löslichkeit einerseits des gleichen Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln und andererseits verschiedener Stoffe im gleichen Lösungsmittel zum Ausdruck. Über diesbezügliche Regeln über den Zusammenhang der Löslichkeit verschiedener Gase im gleichen und verschiedenen Lösungsmittel und der kritischen Temperatur bzw. Druck des Gases (Kräfte *BB*) vgl. F. Körösy, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 416. [3]) E. Lange und F. Dürr, Z. physik. Chem. **121** (1926) 374. E. Lange und E. Schwartz, Z. physik. Chem. **133** (1928) 146.

(62) Die Anhaftenergien.

Noch ausgeprägter und zugleich theoretisch verständlicher wird das Bild, das sich aus einem Überblick über die entsprechenden Anhaftenergien ergibt. Zunächst deuten hier sowohl die Arbeitsbeträge $\mathfrak{A}_{\text{Anh.}}$ (Fig. 9) als auch die inneren Energien $\mathfrak{U}_{\text{Anh.}}$ (Fig. 8) und Anhaftentropien $\mathfrak{S}_{\text{Anh.}}$ (Fig. 10) entsprechend ihren stets negativen, zum Teil ziemlich großen Werten auf die wohl unerwartet starken eigentlichen Bindungskräfte zwischen den Edelgasmolekülen und den umgebenden Wassermolekülen hin. Der Größenordnung nach entsprechen diese Beträge durchaus der Bindungsstärke, mit der etwa ein Wassermolekül an seine eigene reine flüssige Phase gebunden ist. Daß z. B. ein Emanationsmolekül mit einer (inneren) Anhaftenergie von nahezu 30 kcal bei 5° C (Fig. 8) an die umgebenden H_2O-Moleküle gebunden ist, muß schon als eine Art „chemische" Reaktion aufgefaßt werden und steht durchaus im Einklang mit den unter gewissen Versuchsbedingungen auftretenden festen Hydraten der höheren Edelgase[1]). In ähnliche Richtung weist auch die zugehörige starke Verminderung der Entropie bei der Anhaftung von Emanation an Wasser (Fig. 10). Daß auch die Anhaftenergien mit steigender Temperatur zahlenmäßig stark zurückgehen, ist qualitativ verständlich, wenn auch vielleicht dem Umfang nach nicht zu erwarten gewesen.

Auch hinsichtlich der Anhaftenergien dürfte der Vergleich der Verhältnisse beim System Wasser—Edelgas mit Energieverhältnissen bei wässerigen Lösungen anderer gelöster Moleküle oder Ionen manches Interesse erwecken. Beispielsweise würde die früher oft zu findende Ansicht, daß die Bindungskräfte von Dipolmolekülen im wesentlichen allein durch die Dipolstruktur bedingt seien, kaum Bestätigung finden[2]). Selbst die Auffassung, daß die verhältnismäßig genau bekannten Hydratationsenergien der einfachen edelgasähnlichen Alkali- und Halogenionen[3]) praktisch nur durch die polaren Anziehungskräfte zwischen der Überschußladung des Ions und den

[1]) M. Godchot, C. Cauquil und R. Calos, C. R. Acad. Sci Paris **202** (1936) 759.
[2]) Der nach J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **2** (1934) 351 oder A. R. Martin, Phil. Mag. 8 (1929) 550; **9** (1930) 422, theoretisch abschätzbare, auf die Dipolstruktur entfallende Anteil der Anhaftenergien von Dipolmolekülen ist erheblich (rund fünfmal) kleiner als die gesamten zugehörigen Anhaftenergien (siehe auch F. London, a. a. O. S. 277). Ferner Anm. 3, S. 17. [3]) Zahlenwerte für solche Hydratationswärmen siehe z. B. bei E. Lange, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chem. **19** (1928) H. 6. O. Klein und E. Lange, Z. Elektrochem. **43** (1937) 583.

Wasserdipolmolekülen bedingt seien, kann nicht aufrechterhalten[1]) werden, auch nicht auf Grund der einigermaßen befriedigenden Übereinstimmung zwischen den gemessenen Hydratationsenergien der Ionen und den nach der BORNschen Formel[2]) berechneten Werten, um so mehr, als die letztere eigentlich gar nicht die Hydratationsenergie, sondern eher noch den rein elektrostatischen Anteil[3]) der entsprechenden Anhaftenergien ergeben kann.

Es bleibe einer näheren Anwendung dieser Gesichtspunkte auf ein entsprechendes größeres Versuchsmaterial vorbehalten, welche genaueren Schlußfolgerungen auf die Natur des gelösten Zustandes überhaupt gezogen werden können.

---

[1]) Hiermit könnten neuere Ansichten im Einklang stehen, nach denen auch das Verhalten höherkonzentrierter Elektrolytlösungen unter Umständen wesentlich durch VAN DER WAALSsche Anziehungskräfte zwischen den gelösten Ionen mitbestimmt wird [J. LANGE und E. HERRE, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 329]. Das bedeutet, daß also die rein elektrostatischen Kraftwirkungen der Ionenüberschußladungen allein zur Erklärung nicht ausreichen. Vgl. hierzu E. LANGE und H. STREECK, Z. Elektrochem. **37** (1931) 698; H. STREECK, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 105. [2]) M. BORN, Z. Physik **1** (1920) 45. [3]) Zur Orientierung über den bei großen Ionen erheblichen „polfreien Anteil" der gesamten Anhaftwärme zwischen Ion und Wasser seien einige Energiebeträge für einfache Ionen angegeben. Aus den ersten Lösungswärmen der Alkalihalogenide und der theoretisch berechenbaren Gitterenergie läßt sich bekanntlich die Summe der Hydratationswärmen $\mathfrak{W}_{Hy,\,Kat.} + \mathfrak{W}_{Hy,\,Anh.}$ berechnen. (Siehe z. B. K. FAJANS und E. SCHWARTZ, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931) 722.) Unter der Näherungsannahme $\mathfrak{W}_{Hy,\,K^+} = \mathfrak{W}_{Hy,\,Cl^-}$ kann man die einzelnen $\mathfrak{W}_{Hy}$-Werte (a) ermitteln. Mit den zugehörigen Lückenbildungswärmen (b) [siehe E. LANGE und W. MARTIN, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 243] lassen sich die Anhaftwärmen (c) berechnen. Denkt man sich diese zusammengesetzt aus einem polfreien Anteil (d), der aus der Anhaftwärme des entsprechenden Edelgases (Fig. 8) entnommen wird, und einem COULOMBschen Anteil (e), so folgt (e) aus (c) nach Abzug von (d). Die nach der BORNschen Formel $Ne^2z^2/2r(1-1/D)$ theoretisch berechnete Energie würde am ehesten dem Anteil (e) entsprechen, der sich vor allem bei großen Ionen erheblich von der gesamten Anhaftwärme (c) unterscheidet.

Ion	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
(a)	130	102	80	73	62	120	79	70	59 kcal
(b)	2	6	10	12	14	6	11	12	15 „
(c)	132	108	90	85	76	126	90	82	74 „
(d)	6	8	14	19	23	8	14	19	23 „
(e)	126	100	76	66	53	118	76	63	51 „

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität Erlangen.

März 1938.

Über den Lösungszustand von Seifen. I.

(Das spezifische Volumen verdünnter Natriumoleatlösungen.)

Von

Max Ulmann.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. K. Hess.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 38.)

Bestimmung des spezifischen Volumen v von Lösungen von Natriumoleat in Wasser, in Konzentrationsgebieten von 0·005 bis 1·2% vermittels einer empfindlichen Auftriebsmethode und in höheren Konzentrationen mit dem Pyknometer ergab drei gut begrenzte Gebiete, in welchen sich der Lösungszustand als unabhängig von der Konzentration erweist.

Seifenlösungen des mittleren Gebietes von Konzentrationen zwischen 0·025 und 0·9% sind schüttelempfindlich. Mechanisch beanspruchte Lösungen weisen ein geringeres spezifisches Volumen auf als zur Ruhe gekommene Lösungen. Überschüssiges Alkali enthaltende Lösungen zeigen ein entsprechendes Verhalten.

1. Einleitung.

Häufig sind die Alkalisalze der höheren normalen Fettsäuren (Seifen) als übersichtliches Modell für die organischen Hochpolymeren vorgeschlagen worden. Es darf dabei aber nicht übersehen werden, daß diese scheinbar einfachen Stoffe in verschiedenen Modifikationen auftreten, die durch Änderungen im stofflichen Gefüge des Micellkernes erklärt werden[1]). Es können Modifikationen vorliegen, die durch eine monotrope Umwandlung miteinander verbunden sind, wie auch genotypische Umwandlungen. Wenig übersichtlich sind auch die komplizierten Verhältnisse in den Lösungen der Seifen. Will man daher diese Lösungen, die bekanntlich viel Ähnlichkeit mit den Lösungen der organischen Hochpolymeren aufweisen, als Modellsysteme für diese Stoffklasse heranziehen, so ist in erster Linie eine Klarstellung der Lösungszustände der Seifen notwendig.

Seifenlösungen verschiedener Konzentration sind hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Ultrafiltration, bei Überführungsversuchen im elektrischen Felde, im polarisierten Licht, durch Röntgenunter-

[1]) Vgl. P. A. Thiessen und J. Stauff, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 397. P. A. Thiessen und J. v. Klenk, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 335 und frühere Arbeiten.

suchungen, durch Messung des elektrischen Leitvermögens und der Wasserstoffionenkonzentration näher charakterisiert worden. Es fällt auf, daß die Dichte, die gleichfalls einen Einblick in den Aufbau der Lösungen versprechen dürfte, noch kaum Berücksichtigung fand. Dieses ist wohl hauptsächlich auf methodische Schwierigkeiten zurückzuführen. Bekanntlich unterscheidet sich die Dichte einer wässerigen Seifenlösung nur sehr wenig von der des reinen Wassers.

Das spezifische Volumen sowohl hydrophober wie auch hydrophiler Sole erweist sich in der Regel als geradlinig abhängig von dem Gehalt an disperser Phase[1]), es ist eine lineare Funktion von c_g, wobei unter der Konzentration c_g g disperse Phase in 100 g Lösung verstanden wird.

$$v = (1-x)v_M - xv_D.$$

(v_M und v_D = spezifisches Volumen des Dispersionsmittels und der dispersen Phase; $x = c_g/100$.) Hieraus errechnet sich für die Differenz v zwischen dem spezifischen Volumen v des Soles und dem spezifischen Volumen v_M des Dispersionsmittels

$$v - v_M = \Delta v = -c_g\left(\frac{v_M - v_D}{100}\right)$$
$$-\Delta v/c_g = K.$$

Die Konstanz von $\Delta v/c_g$ in einem bestimmten Konzentrationsgebiet würde zeigen, daß die Wechselwirkung zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel in diesem Lösungsgebiet unabhängig von der Konzentration ist.

Bei den hydrophilen Solen findet man natürlicherweise häufiger Abweichungen von diesem Idealfall der streng linearen Konzentrationsabhängigkeit. So sind auch bei den Seifenlösungen unübersichtliche Änderungen des spezifischen Volumens in Abhängigkeit von der Konzentration der dispersen Phase zu erwarten, da in diesen Systemen verwickelte, sich mit der Konzentration ändernde Gleichgewichte vorliegen[2]). Das geringe bisher veröffentlichte Versuchsmaterial über die Dichteverhältnisse bei Lösungen verschiedener Seifen[3]) gibt jedoch

[1]) Vgl. R. Wintgen, Kolloid-Beih. **7** (1915) 251. H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. II. Leipzig 1932. S. 5, 291. [2]) Vgl. insbesondere die Arbeiten von J. W. McBain und seinen Mitarbeitern. [3]) Vgl. unter anderem E. C. V. Cornish, Z. physik. Chem. **76** (1911) 210. J. W. McBain und M. Taylor, Z. physik. Chem. **76** (1911) 179. K. Arndt und P. Schiff, Kolloid-Beih. **6** (1914) 201. H. M. Bunbury und H. E. Martin, J. chem. Soc. London **105** (1914) 417. E. Angelescu und Dem. M. Popescu, Kolloid-Z. **51** (1920) 247. A. Lottermoser und W. Tesch, Kolloid-Beih. **34** (1932) 339.

kein eindeutiges Bild. Man hat es hier aber auch nur mit einem sehr heterogenen Tatsachenmaterial zu tun, wobei nur kleine Konzentrationsgebiete nach der nicht sehr empfindlichen Pyknometer-Methode untersucht worden sind. Vor allem fehlen Messungen an sehr verdünnten Seifenlösungen.

Es wurden die spezifischen Volumina von 0·005- bis 1·2%igen Lösungen von Natriumoleat in Wasser, entsprechend $1{\cdot}6433 \cdot 10^{-4}$ bis $394{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$ Mol $C_{18}H_{33}O_2Na$/Liter, vermittels einer sehr empfindlichen Auftriebsmethode und von höher konzentrierten Lösungen (bis 16·85%) mit dem Pyknometer bestimmt. Wie gefunden wird, hat man es beim System Natriumoleat—Wasser mit drei gut begrenzten Konzentrationsgebieten zu tun, in welchen sich der Lösungsszutand, soweit er durch das spezifische Volumen der Lösung charakterisiert ist, als unabhängig von der Konzentration erweist. Lösungen der Konzentration 0·025% bis etwa 0·9% sind schüttelempfindlich, indem mechanisch beanspruchte Lösungen ein geringeres spezifisches Volumen als zur Ruhe gekommene Lösungen aufweisen.

2. Untersuchungsmethode.

Da wässerige Seifenlösungen nur sehr geringe Dichteunterschiede gegenüber reinem Wasser zeigen, wurde zur Bestimmung des spezifischen Volumens solcher Lösungen die Auftriebsmethode von H. Moser[1]) herangezogen; eine Methode, die zur Untersuchung kleiner Dichteänderungen, insbesondere von Wasser, ausgearbeitet worden ist. Die Vorrichtung von Moser besteht aus einem in der zu untersuchenden Flüssigkeit vollständig untertauchenden Schwimmkörper, der durch Auflegen von Gewichten oder durch genaue Temperaturregulierung in einen bestimmten Schwebezustand gebracht werden kann. Die Methode gestattet es, Dichteänderungen mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 6 \cdot 10^{-7}$ zu messen. Bei den Dichtebestimmungen an verdünnten Natriumoleatlösungen wurde jeweils der Schwimmkörper des Moserschen Apparates durch langsame Temperaturänderung in eine bestimmte Schwebelage gebracht. Es wurde der durch die Dichte der Lösung bewirkte Auftrieb des Schwimmkörpers durch Erhöhung der Temperatur der Lösung so weit kompensiert, daß der Schwimmkörper eine ganz bestimmte immer gleiche Höhenlage einnimmt. Bei dieser Arbeitsweise wird jegliche Gefahr ausgeschaltet, daß die verschiedene Spannung der *Pt*-Spirale, durch

[1]) H. Moser, Physik. Z. **35** (1934) 682.

welche der Schwimmkörper zentriert wird, im Verlauf der Bestimmungen die Meßdaten verfälscht. Bei vorliegender Arbeitsweise wird der Schwimmkörper immer auf eine ganz bestimmte Höhenlage gebracht und damit die *Pt*-Spirale in immer gleicher Weise beansprucht. Aus der bei der ein für allemal festgesetzten bestimmten Schwebelage an einem BECKMANN-Thermometer, das auf Grade C vorher geeicht war, abgelesenen Temperatur, der Schwebetemperatur, läßt sich dann über den bekannten Zusammenhang zwischen dem spezifischen Volumen und der Temperatur von reinem Wasser[1]) das spezifische Volumen der Lösungen (am einfachsten graphisch, vgl. Fig. 1) ermitteln. Da es sich bei den vorliegenden Bestimmungen um

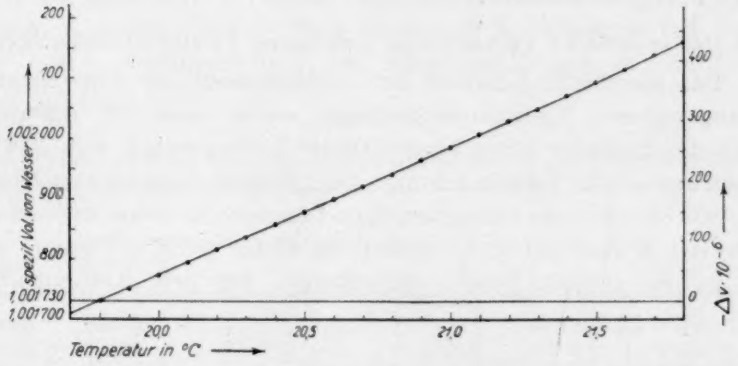


Fig. 1. Abhängigkeit des spezifischen Volumens von Wasser von der Temperatur.

ein nur enges Temperaturgebiet handelt, darf ohne weiteres vorausgesetzt werden, daß der Temperaturkoeffizient von Wasser und den verdünnten Seifenlösungen praktisch konstant ist.

3. Herstellung der Natriumoleatlösungen.

Das für die untersuchten Lösungen verwandte Natriumoleat ist aus reiner Ölsäure[2]) mit einer Neutralisationszahl gegen *NaOH* von 13·9 (theoretisch 14·17) und carbonatfreier Natronlauge gewonnen worden. Die Mischung der berechneten Menge Ölsäure und *NaOH* wurde unter allmählicher Zugabe von weiteren Mengen Wasser unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft auf dem Wasserbade so lange

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, I, 23b, nach THIESSEN, SCHEEL und DIESSELHORST, Wiss. Abh. P.-T. R. **3** (1900) 69. [2]) „Ölsäure reinst" von E. Merk, Darmstadt.

unter häufigem Schütteln erwärmt, bis auch nach dem Erkalten die Seifenlösung klar blieb. Die Lösung besaß eine Konzentration von 16·85%. Die zu den Dichtebestimmungen verwandten Lösungen wurden aus dieser Stammlösung jeweils kurz vor den Messungen durch Verdünnen mit ausgekochtem CO_2-freiem Wasser von $p_H = 7$, erhalten durch Zugabe von Spuren *NaOH*, hergestellt (spezifisches Volumen $v = 1{\cdot}001686 \pm 1$). An *Na*-Oleat höher konzentrierte Lösungen als 16·85% können nach Zugabe von überschüssigem *NaOH* gewonnen werden. Auch einige derartige, einen Überschuß von Alkali enthaltende verdünnte Natriumoleatlösungen, wurden mit untersucht, und zwar Lösungen von *Na*-Oleat, die einen Gesamtalkaligehalt von 8·26% *Na* statt 7·56% *Na* besaßen.

4. Das spezifische Volumen von verdünnten Natriumoleatlösungen.

Das spezifische Volumen der verdünntesten zur Untersuchung herangezogenen Natriumoleatlösungen wurde nach der Auftriebsmethode, dasjenige höher konzentrierter Lösungen mit dem Pyknometer bestimmt. Tabelle 1 bringt das mit dem Apparat von Moser an 0·005 bis 1·200 gewichtsprozentigen Lösungen gewonnene Versuchsmaterial. Konzentration c_g = g disperse Phase in 100 g Lösung. Aus der in der zweiten Spalte angegebenen, für jede Konzentration

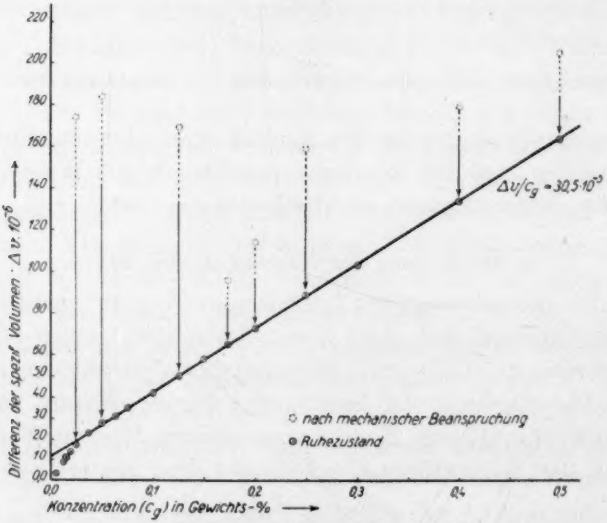


Fig. 2. Das spezifische Volumen verdünnter Natriumoleatlösungen (Auftriebsmethode).

charakteristischen Schwebetemperatur, der Temperatur, bei der der Schwimmkörper des Apparates in einer bestimmten Schwebelage gehalten wird, ist mit Hilfe der in Fig. 1 wiedergegebenen Beziehung zwischen Temperatur und spezifischem Volumen von reinem Wasser ($v = 1{\cdot}001730$) die Differenz Δv_0 (Spalte 3) zwischen dem spezifischen Volumen v der Lösung und dem des Lösungsmittels ($v = 1{\cdot}001686 \pm 1$) graphisch ermittelt worden. Trägt man diese Differenzwerte Δv_0 gegen die Konzentration c_g auf, so erhält man, wie Fig. 2 bis zu 0·5% zeigt, eine Kurve, die bei Konzentrationen unterhalb von 0·03% ($= 9{\cdot}860 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter) stärker gegen die Abszisse abbiegt. Das spezifische Volumen fällt in verdünntesten Lösungen von Natriumoleat, bis etwa 0·03%, stärker mit der Konzentration ab als bei höheren Konzentrationen. Wird das lineare Kurvenstück von 0·9% über 0·03% verlängert und der Schnittpunkt mit der Ordinate

Tabelle 1.

Das spezifische Volumen von Natriumoleatlösungen (Auftriebsmethode).

Konzentration c_g	Schwebetemp. in ° C	$\Delta v_0 \cdot 10^{-6}$	$\Delta v_0' \cdot 10^{-6}$	$\Delta v_0'/c_g \cdot 10^{-5}$	v	d
0·000	20·005	0	—	$\Delta v_0/c_g$	1·001686 ± 1	0·998317 ± 1
0·005	20·015	3·5	—	70·0	1·001683 ± 1	0·998320 ± 1
0·012	20·040	9	—	75·0	1·001677 ± 1	0·998326 ± 1
0·015	20·060	11	—	73·3	1·001675 ± 1	0·998328 ± 1
0·020	20·070	14	—	70·0	1·001672 ± 1	0·998331 ± 1
0·025	20·085	17	—	68·0	1·001669 ± 1	0·998334 ± 1
0·037	20·110	23	11	29·7	1·001663 ± 1	0·998340 ± 1
0·050	20·135	28	16	32·0	1·001658 ± 1	0·998345 ± 1
0·063	20·150	31	19	30·1	1·001655 ± 1	0·998348 ± 1
0·075	20·170	35	23	30·6	1·001651 ± 1	0·998352 ± 1
0·100	20·210	42	30	30·0	1·001644 ± 1	0·998359 ± 1
0·125	20·250	50	38	30·4	1·001636 ± 1	0·998367 ± 1
0·149	20·280	58	46	30·9	1·001628 ± 1	0·998375 ± 1
0·173	20·320	65	53	30·6	1·001621 ± 1	0·998382 ± 1
0·200	20·350	73	61	30·5	1·001613 ± 1	0·998390 ± 1
0·249	20·425	89	77	30·9	1·001597 ± 1	0·998406 ± 1
0·300	20·490	103	91	30·3	1·001583 ± 1	0·998420 ± 1
0·400	20·640	134	122	30·5	1·001552 ± 1	0·998451 ± 1
0·499	20·780	164	152	30·5	1·001522 ± 1	0·998481 ± 1
0·600	20·920	194	182	30·3	1·001492 ± 1	0·998511 ± 1
0·800	21·190	251	239	29·9	1·001435 ± 1	0·998568 ± 1
			$\Delta v_0'' \cdot 10^{-6}$	$\Delta v_0''/c_g$		
1·000	21·470	314	224	22·4	1·001372 ± 1	0·998631 ± 1
1·100	21·575	336	246	22·4	1·001350 ± 1	0·998653 ± 1
1·200	21·685	361	271	22·6	1·001325 ± 1	0·998678 ± 1

($\Delta v_0' = 12$) für eine erneute Differenzbildung $\Delta v_0'$ verwendet, so ergibt sich für den Konzentrationsbereich von 0·03 % bis 0·92 % $\Delta v_0'/c_g = 30·5$. Für den Konzentrationsbereich von 0·0 % bis 0·03 % errechnet sich $\Delta v_0/c_g = 71·3$ und für den Bereich von 0·9 % bis 1·2 % $\Delta v_0''/c_g = 22·6$. Es findet demnach bei einer Konzentration von etwa 0·03 % und 0·9 % ein fast sprunghafter Übergang eines Lösungszustandes in einen anderen statt. Für Konzentrationen oberhalb von 3·0 % wurde das spezifische Volumen der Natriumoleatlösungen vermittelst eines Pyknometers von 25 cm³ Inhalt bestimmt. Wie das in Tabelle 2 zusammengestellte Versuchsmaterial zeigt, setzt sich das mit der Auftriebsmethode festgestellte dritte Gebiet des linearen Verlaufes des spezifischen Volumens bis zur höchst untersuchten Konzentration von 16·85 % fort. Der Anschluß beider Bestimmungsmethoden aneinander ist ein sehr guter.

Tabelle 2.

Das spezifische Volumen von Natriumoleatlösungen (Pyknometer).

Konzentration c_g	Gewicht von 24·9753 cm³ Lösung	$\Delta v_0'' \cdot 10^{-4}$	$\Delta v_0''/c_g \cdot 10^{-5}$	v	d
3·03	24·9533	7	23·0	1·0009 ± 1	0·9991 ± 1
5·51	24·9678	13	23·6	1·0003 ± 1	0·9997 ± 1
8·00	24·9861	20	25·0	0·9996 ± 1	1·0004 ± 1
10·00	24·9903	22	22·0	0·9994 ± 1	1·0006 ± 1
13·00	25·0103	30	23·0	0·9986 ± 1	1·0014 ± 1
16·85	25·0211	34	20·0	0·9982 ± 1	1·0018 ± 1

In Fig. 3 sind die pyknometrisch bestimmten v-Werte (○) im Vergleich mit Angaben von J. W. McBain, M. E. Laing und A. F. Titley[1]) (△) und E. Angelescu und Dem. M. Popescu[2]) (□), deren Meßwerte einheitlich auf Gramm Seife in 100 g Lösung umgerechnet wurden, wiedergegeben[3]). Die drei (ausgezogenen) Geraden sind auf Grund der Bestimmungen mit der Auftriebsmethode gezogen, und entsprechen den drei festgestellten Lösungszuständen, in denen v linear mit der Konzentration c_g verläuft. Wie ersichtlich, folgen die neuen Werte (○) der Kurve $\Delta v_0''/c_g = 22·6$; auch die Werte von

[1]) J. W. McBain, M. E. Laing und A. F. Titley, J. chem. Soc. London **115** (1919) 1279. [2]) E. Angelescu und Dem. M. Popescu, Kolloid-Z. **51** (1920) 247. [3]) Dichtewerte von *Na*-Oleatlösungen von J. Weichherz und Hj. Saechtling (Kolloid-Z. **60** (1932) 192, 298) und L. Lascaray (Kolloid-Z. **34** (1924) 73) sind nicht mit eingetragen, da sie weniger genau sind.

J. W. McBain und Mitarbeitern (△) entsprechen bis etwa 10% dieser Kurve, während es sich bei den Bestimmungen von E. Angelescu und Dem. M. Popescu um überschüssiges Alkali enthaltende Seifenlösungen handeln dürfte.

Alkalizusatz erniedrigt, wie zu erwarten, das spezifische Volumen einer Seifenlösung. Es wurden einige Lösungen eines Präparates von überschüssiges Alkali enthaltendem Natriumoleat untersucht, das einen Gesamtalkaligehalt von 8·26% *Na* (Präparat II) statt 7·56% *Na* (Präparat I) besaß. Tabelle 3 bringt die nach der Auftriebsmethode

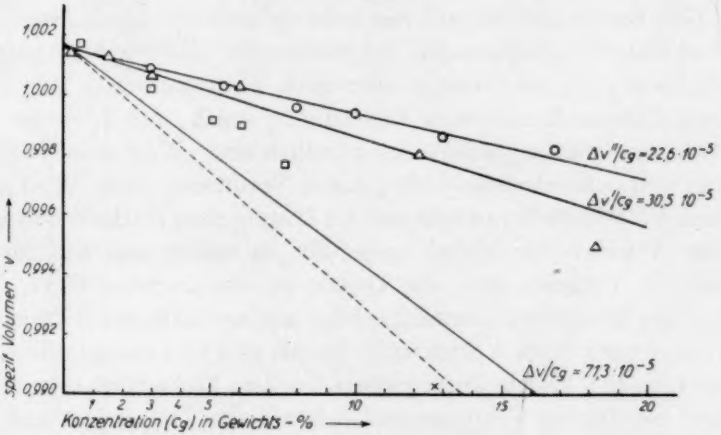


Fig. 3. Das spezifische Volumen von Natriumoleatlösungen (Pyknometer). M. Ulmann, Präparat I: ○; J. W. McBain: △; E. Angelescu: □; M. Ulmann, Präparat II (alkalihaltig): ×. Die Geraden sind auf Grund von Bestimmungen mit der Auftriebsmethode gezogen.

gewonnenen Resultate. Pyknometrische Bestimmung einer 12·7%igen Lösung ergab $v = 0{\cdot}9903$, $d = 1{\cdot}0098$ und für $\Delta v/c_g$ 89. Die alkalihaltigen Seifenlösungen bieten gegenüber den ohne überschüssiges Alkali hergestellten weiter keine Besonderheiten. Die sich aus den Messungen nach der Auftriebsmethode bei Konzentrationen von 0·05% bis 0·50% ergebende Gerade $\Delta v_0'/c_g = 84{\cdot}0$ (Fig. 3, gestrichelte Kurve) schneidet die Ordinate, entsprechend den bei Präparat I festgestellten Verhältnissen, in einem Punkt, der höher als der Nullpunkt liegt. Wie die pyknometrische Bestimmung der 12·7%igen Lösung zeigt, vgl. Fig. 3 (×), steht v bis zu diesem Punkt noch in linearer Abhängigkeit von der Konzentration.

Tabelle 3. Das spezifische Volumen von alkalihaltigen Natriumoleatlösungen (Auftriebsmethode).

Konzentration c_y	Schwebetemp. in °C	$\Delta v_0 \cdot 10^{-6}$	$\Delta v_0' \cdot 10^{-6}$	$\Delta v_0'/c_y \cdot 10^{-5}$	v	d
0·00	20·005	—	—	—	1·001686±1	0·998317±1
0·05	20·275	57	42	84	1·001629±1	0·998374±1
0·10	20·475	99	84	84	1·001587±1	0·998416±1
0·50	21·995	432	417	83	1·001254±1	0·998749±1

5. Thixotrope Erscheinungen bei verdünnten Natriumoleatlösungen.

Wie Bestimmungen mit der Schwebemethode zeigen, stellt sich in den Natriumoleatlösungen ein bestimmter Gleichgewichtszustand häufig erst nach 24 Stunden oder auch nach mehreren Tagen ein. Nähere Untersuchung dieser Erscheinung ergab, daß Lösungen von 0·025% bis etwa 0·9% schüttelempfindlich sind. Wird eine *Na*-Oleatlösung von beispielsweise 0·12% durch Verdünnen einer 16·85%igen Lösung mit Wasser hergestellt und die Lösung ohne stärkere Bewegung in den Apparat von Moser eingefüllt, so erhält man den für das spezifische Volumen bzw. die Dichte zu erwartenden Wert. (Die endgültige Temperaturablesung erfolgt aus methodischen Gründen in der Regel nach etwa 2 Stunden.) Ist die gleiche Lösung jedoch mit einem Glasstab kräftig durchgerührt worden, beobachtet man ein zu kleines spezifisches Volumen, das sich mit der Zeit ändert und erst allmählich den zu erwartenden Wert erreicht. Als Zustandsänderung, die durch Schütteln hervorgerufen wird, gehört diese Erscheinung in das Gebiet der Thixotropie. Die Größe der durch mechanische Beanspruchung bewirkten Abweichung vom normalen Wert hängt zum Teil von der Stärke des Schüttelns ab. Eine gegenüber dem Ruhezustand vorliegende Differenz läßt sich häufig durch erneutes Schütteln weiter vergrößern. Die Höhe eines Maximalwertes in der Differenz ist aber nicht quantitativ reproduzierbar. Zwar läßt sich das spezifische Volumen der Seifenlösungen durch Schütteln erniedrigen, die Größe dieser Erniedrigung schwankt aber. Dagegen ist das spezifische Volumen des Ruhezustandes eindeutig reproduzierbar.

In Tabelle 4 sind beispielsweise einige bei stark gerührten Seifenlösungen von 0·025% bis 0·8% beobachteten Werte wiedergegeben. Sämtliche Lösungen zeigen eine mehr oder weniger starke Erniedrigung des spezifischen Volumens; erst im Verlauf mehrerer Tage erreicht v den Wert des Ruhezustandes. Über die Größe des Schütteleffektes

Tabelle 4. Das spezifische Volumen von Natriumoleatlösungen (Auftriebsmethode) nach Schütteln der Lösungen.

Konzentration in c_g	Schwebetemp. in ° C	$\Delta v_0 \cdot 10^{-6}$	$\Delta v_0' \cdot 10^{-6}$	$\Delta v_0'/c_g \cdot 10^{-5}$	Abklingen des Thioxotropieeffektes in Tagen
0·025	20·825	174	162	648·0	11
0·050	20·880	184	172	344·0	7
0·125	20·800	169	157	125·6	—
0·173	20·460	96	84	48·5	—
0·200	20·545	114	102	51·0	3
0·249	20·755	159	147	59·0	4
0·400	20·850	179	167	41·7	2
0·499	21·000	211	199	40·0	3
0·600	21·510	321	309	51·5	4
0·800	21·585	339	327	41·0	3

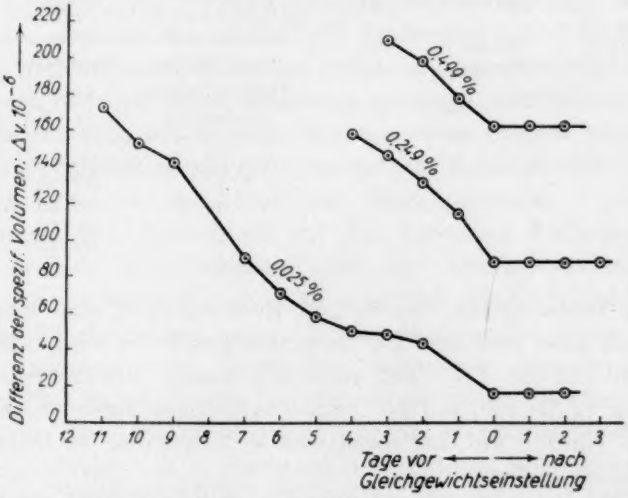


Fig. 4. Änderung des spezifischen Volumens von mechanisch beanspruchten Lösungen von Natriumoleat mit der Zeit.

gibt Fig. 2 ein anschauliches Bild. Die Umwandlung des durch mechanische Beanspruchung bewirkten Lösungszustandes in den Normal-Ruhezustand währt je nach der Größe der Differenz mehrere Tage und dürfte auch von der Konzentration der Lösungen abhängig sein. Tabelle 5, 6 und 7 bringen die mit der Zeit beobachteten Differenzen von v von je einer 0·025-, 0·249- und 0·499%igen Lösung[1]). Man erhält, wie Fig. 4 zeigt, unregelmäßige Kurven.

[1]) Der Kürze halber werden aus der großen Anzahl derartiger Meßreihen nur diese drei Lösungen als Beispiel angeführt.

Tabelle 5. Änderung von v einer 0·025%igen Lösung von Natriumoleat nach Schütteln mit der Zeit.

Tage vor der Gleichgewichtseinstellung	Schwebetemp. in ° C	$\Delta v_0 \cdot 10^{-6}$
11	20·825	174
10	20·730	154
9	20·680	143
—	—	—
7	20·430	91
6	20·345	72
5	20·285	59
4	20·250	51
3	20·240	49
2	20·215	44
—	—	—
0	20·085	17
−1	20·085	17

Tabelle 6. Änderung von v einer 0·249%igen Lösung von Natriumoleat nach Schütteln mit der Zeit.

Tage vor der Gleichgewichtseinstellung	Schwebetemp. in ° C	$\Delta v_0 \cdot 10^{-6}$
4	20·755	159
3	20·700	147
2	20·630	133
1	20·550	116
0	20·425	89
−1	20·425	89

Tabelle 7. Änderung von v einer 0·499%igen Lösung von Natriumoleat nach Schütteln mit der Zeit.

Tage vor der Gleichgewichtseinstellung	Schwebetemp. in ° C	$\Delta v_0 \cdot 10^{-6}$
3	21·000	211
2	20·970	204
1	20·850	179
0	20·780	164
−1	20·780	164

Die beobachteten thixotropen Erscheinungen sind unabhängig davon, ob unter strengem Luftausschluß gearbeitet wird, oder ob CO_2 der Luft auf die Lösungen einwirken kann. Vorübergehende Erwärmung (1 Stunde) auf 50° oder 12stündiges Stehen in Eiswasser ist ohne Einfluß auf das spezifische Volumen der im Ruhezustand befindlichen Seifenlösungen.

Überschüssiges Alkali enthaltende Seifenlösungen zeigen die gleichen thixotropen Erscheinungen, vgl. Tabelle 8.

Tabelle 8. Das spezifische Volumen von alkalihaltiger Natriumoleatlösung (Auftriebsmethode) nach Schütteln der Lösungen.

Konzentration c_g	Schwebetemp. in ° C	$\Delta v_0 \cdot 10^{-6}$	$\Delta v_0' \cdot 10^{-6}$	$\Delta v_0'/c_g \cdot 10^{-6}$
0·050	20·760	159	144	288
0·500	22·355	518	503	1006

Natriumoleatlösungen von Konzentrationen unterhalb 0·025%, wie auch oberhalb 0·9%, sind gegenüber mechanischer Beanspruchung

unempfindlich. Das Verhalten gegenüber mechanischer Beanspruchung gestattet es somit, zwei Lösungszustände scharf voneinander abzugrenzen.

6. Zusammenfassung und Folgerungen.

Die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des spezifischen Volumens von Natriumoleatlösungen (0·005 bis 16·85%), insbesondere die Untersuchung verdünntester Lösungen mit einer Auftriebsmethode, ließ drei scharf begrenzte Konzentrationsgebiete erkennen, in denen das spezifische Volumen eine lineare Funktion der Konzentration ist. Übergangspunkte liegen bei etwa 0·03%igen und 0·9%igen Lösungen, entsprechend einer Normalität von $9{\cdot}860 \cdot 10^{-4}$ und $328{\cdot}66 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter. Das spezifische Volumen von Natriumoleatlösungen ist demnach nicht, was für eine große Zahl hydrophober und hydrophiler Sole gilt, und was auch häufig bei Seifen angenommen wird, im Gesamtbereich der Löslichkeit geradlinig abhängig vom Gehalt an disperser Phase. Man hat es auch hier mit einem System zu tun, bei dem eine Extrapolation aus Gebieten höherer Konzentration auf verdünnteste Lösungen unstatthaft ist. Hierin besitzen die Natriumoleatlösungen viel Ähnlichkeit mit den Lösungen der organischen Hochpolymeren. Die Vielgestaltigkeit der Lösungszustände beim Natriumoleat äußert sich noch darin, daß 0·025- bis 0·9%ige Lösungen thixotrope Erscheinungen zeigen. Schütteln dieser Lösungen bewirkt eine Verkleinerung des spezifischen Volumens; erst im Verlauf mehrerer Tage kehrt der ursprüngliche Ruhezustand zurück. Es ist naheliegend, diese Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung mit der von E. Heymann[1]) beachteten Volumenänderung des Systems Methylcellulose—Wasser bei der Sol-Gel-Umwandlung in Beziehung zu setzen. Bei 1·6%igen Lösungen ließ sich ein Anwachsen des spezifischen Volumens des Systems während des Überganges des Solzustandes in den Gelzustand dilatometrisch nachweisen[2]). Die Umwandlung währt mehrere Stunden. Auch hier ist der Ruhezustand (der Gelzustand) durch eine geringere Dichte ausgezeichnet. Heymann nimmt im Falle der Gelbildung im System Methylcellulose—Wasser eine Abnahme der Hydratation der gelösten Substanz an, was die Vergrößerung des spezifischen Volumens zur

[1]) E. Heymann, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 846; **32** (1936) 462. [2]) Bei Gelatine beobachtet E. Heymann das Gegenteil; $Fe(OH)_3$ ändert während der thixotropen Sol-Gel-Umwandlung sein Volumen nicht.

Folge hätte. Entsprechend lassen sich die beim System Natriumoleat—Wasser beobachteten Erscheinungen deuten. In den mechanisch beanspruchten Seifenlösungen (höhere Dichte) befinden sich stark solvatisierte Molekülaggregate, die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff herrscht vor. Dagegen ist der Gleichgewichtszustand (niedrigere Dichte) durch das Vorherrschen von Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen charakterisiert, während gleichzeitig die Solvatation zurückgedrängt ist. Die Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen in dem Seifensystem ist gegenüber den im System Methylcellulose—Wasser vorliegenden Verhältnissen jedoch nicht so stark, daß der auch visuell nachweisbare „Gelzustand" in Erscheinung treten kann. Auch in den „flüssig" erscheinenden verdünnten Natriumoleatlösungen liegen Strukturen vor, die jedoch nicht so ausgeprägt sind, wie im Falle der konzentrierteren Methylcelluloselösung, die „fest" wird.

In diesem Zusammenhang sei auch auf den beim System kristallisierte Acetylcellulose—Eisessig beobachteten Thixotropieeffekt hingewiesen[1]). Lösungen von 0·3 bis 0·5%, die im Ruhezustand keine Dampfspannungsdifferenz gegenüber dem reinen Lösungsmittel aufweisen, zeigen nach mechanischer Beanspruchung eine Dampfspannungserhöhung, entsprechend einer Dichteerhöhung, die mit der Zeit auf den ursprünglichen Wert abklingt. Schon damals wurde angenommen, daß in der ersten Phase des Lösungsvorganges bzw. nach mechanischer Beanspruchung, der Einfluß der gelösten Teilchen auf das Lösungsmittel überwiegt, in der zweiten die Wirkung der Teilchen aufeinander, die zu einem bestimmten Endgleichgewichtszustand führt.

Der Parallelismus in den bei Cellulosederivatlösungen und Natriumoleatlösungen beobachteten Erscheinungen erweisen die Berechtigung, Seifenlösungen für Modellbetrachtungen zur Aufklärung der bei den organischen Hochpolymeren vorliegenden Lösungsverhältnissen heranzuziehen. Weitere Aufklärung der vielgestaltigen Lösungszustände bei Seifen wird auch neue Hinweise für die Lösungsverhältnisse der Hochpolymeren erbringen.

Herrn Prof. Dr. K. Hess danke ich für das dieser Untersuchung entgegengebrachte fördernde Interesse, Frl. Lieselotte Odebrecht für sorgfältige Ausführung der Messungen.

[1]) M. Ulmann, Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 147.

Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen.

I. Verhalten von $BaCrO_4$ und $MgNH_4PO_4$.

Von

B. Sagortschew.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 3. 38.)

Durch Anwendung der HAHNschen Emaniermethode wurde folgendes festgestellt:

1. Beim allmählichen Erhitzen bis 1000° C erleidet reines $BaCrO_4$ keine Gewichtsänderung, so daß man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Ba^{2+} als $BaCrO_4$ den Niederschlag bei hoher Temperatur trocknen kann. Bis zu dieser Temperatur konnte auch keine Molekularumwandlung festgestellt werden.

2. Nach den EmV-Temperaturkurven wurde festgestellt, daß

$$MgNH_4PO_4 \cdot 6\ aq$$

stufenweise in $Mg_2P_2O_7$ übergeht. Zuerst entweichen gleichzeitig alle 6 Mol Kristallwasser, weiter NH_3 und endlich das Konstitutionswasser.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die thermische Untersuchung einiger Verbindungen, die bei der quantitativen Bestimmung der betreffenden Kationen analytische Verwendung finden. Die Untersuchungen wurden nach der HAHNschen Emaniermethode ausgeführt. Die Verwendbarkeit dieser Methode ist durch deren zahlreiche Anwendung in verschiedenen Untersuchungsgebieten bewiesen[1]). Ein Vorteil der Emaniermethode vor anderen Untersuchungsmethoden des thermischen Verhaltens einer Substanz ist, daß man den Vorgang auch während seines Verlaufes leicht verfolgen kann, und außerdem gestattet sie, wenn es nötig ist, mit ganz kleinen Mengen zu arbeiten.

Die Emanationsabgabe bzw. das Emaniervermögen (EmV) eines Kristalls hängt im wesentlichen von seiner (äußeren und inneren) Oberfläche ab. Dementsprechend sind alle Veränderungen dieser

[1]) O. HAHN und V. SENFTNER, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191. R. MUMBRAUER, Z. physik. Chem. (A) **172** (1934) 64. R. JAGITSCH, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 49. B. SAGORTSCHEW, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 295; **177** (1936) 235. R. JAGITSCH, Mh. Chem. **68** (1936) 1, 101. H. KITTEL, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 81. R. JAGITSCH, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 196. K. E. ZIMENS, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 231, 241 und andere mehr.

Oberfläche mit einer Veränderung des EmV zu registrieren. Das thermische Verhalten der Substanz beurteilt man also nach den EmV-Temperaturkurven. Da aber die Methode sehr empfindlich ist, wird manchmal die Veränderung des EmV von zufälligen Faktoren (z. B. kleinsten Verunreinigungen) beeinflußt. Hinzu kommt bei hohen Temperaturen das Auftreten der sogenannten Auflockerung[1]), das auch für die Veränderung des EmV eine Rolle spielt. Man muß daher, um aus den EmV-Temperaturkurven Schlüsse über das Verhalten der Substanz ziehen zu können, eine ausreichende Erfahrung besitzen, um das Zufällige vom Wesentlichen zu unterscheiden.

Als emanationsbildendes Radioelement bei den vorliegenden Untersuchungen wurde *Th X* verwendet, als Indikator der Vorgänge also die aus *Th X* gebildete Thoremanation. Die aus dem Präparat entweichende *ThEm* wurde mit getrockneter und CO_2-freier Luft in das α-Strömungselektroskop mit einer Geschwindigkeit von 200 cm^3/Min., geführt. Diese Luft wurde mittels eines, nach dem Prinzip der Mariotte-Flasche eingerichteten und am Ende der Apparatur angesetzten großen Kessels über das Präparat gesaugt. Die Erhitzungsgeschwindigkeit war bei allen Versuchen etwa 8° bis 10° pro Minute. Das EmV der Präparate wurde durch Vergleich mit einem Standardpräparat — $Fe(OH)_3$ — bestimmt[2]).

A. Bariumchromat.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Ba^{2+} als $BaCrO_4$ wird der erhaltene Niederschlag in einem Gooch-Tiegel gesammelt und in doppeltem Tiegel getrocknet, indem man den äußeren Tiegel ganz schwach glüht, bis man konstantes Gewicht erhält. In den Lehrbüchern der analytischen Chemie ist aber nicht angegeben, warum hohe Temperatur zu vermeiden ist. Vielleicht vermutet man, daß bei hoher Temperatur das Bariumchromat zerfällt, oder, daß es flüchtig wird. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob das $BaCrO_4$ bei hoher Temperatur Veränderungen erleidet und, wenn dies der Fall, von welchem Charakter diese Veränderungen sind.

Herstellung der Präparate.

Präparat 1. Gefällt aus schwach essigsaurer Bariumchloridlösung mit überschüssigem $(NH_4)_2CrO_4$ in der Hitze. Sofort filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. EmV = 1·25%.

[1]) Siehe K. E. Zimens (loc. cit., S. 237); auch B. Sagortschew (loc. cit., S. 301).
[2]) Näheres siehe K. E. Zimens (loc. cit., S. 234).

Präparat 2. Wie 1, aber kalt gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. EmV = 2·16%.

Präparat 3. Wie 1, aber mit K_2CrO_4 gefällt und nach Stehen über Nacht filtriert. EmV = 1·1%.

Präparat 4. Wie 1 und 3, nur mit $K_2Cr_2O_7$ gefällt. EmV = 0·26%.

Präparat 5. Aus neutraler Bariumchloridlösung gefällt. Das übrige wie bei 1. EmV = 1·3%.

Präparat 6. Hergestellt beim Fällen von 4 g $Ba(NO_3)_2$ in 100 cm³ Wasser + 3 cm³ 2 norm. HNO_3, langsam (15 bis 20 Minuten) mit 2 g $K_2Cr_2O_7$ in 200 cm³ Wasser gelöst. Temperatur des Fällens 60° bis 70° C. Nach diesem Verfahren[1]) erhält man ein besonders grobkristallinisches $BaCrO_4$. EmV = 0·32%.

Präparat 7. Beim Fällen von $Ba(OH)_2$ mit großem Überschuß von CrO_3-Lösung in der Hitze hergestellt. EmV = 0·31%.

Präparat 8. Die Lösungen von $BaCl_2$ und $(NH_4)_2CrO_4$ im äquivalenten Verhältnis 1 : 3 in 200 cm³ siedendes Wasser unter Rühren gleichzeitig getropft. EmV = 1·34%.

In allen Fällen wurde den Lösungen, die Ba^{2+} enthielten, *Th X*-Lösung zugegeben. Sämtliche Präparate wurden an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und analysiert. Mit Ausnahme des Präparates 6 stellen sämtliche Präparate reines $BaCrO_4$ dar. Präparat 6 enthält außer Ba^{2+} und CrO_4^{2-} noch 1·5% NO_3^-, das ungefähr 3·5% $Ba(NO_3)_2$ entspricht. Dieses Bariumnitrat ist in dem Präparat wahrscheinlich als $(BaNO_3)_2CrO_4$ gebunden[2]).

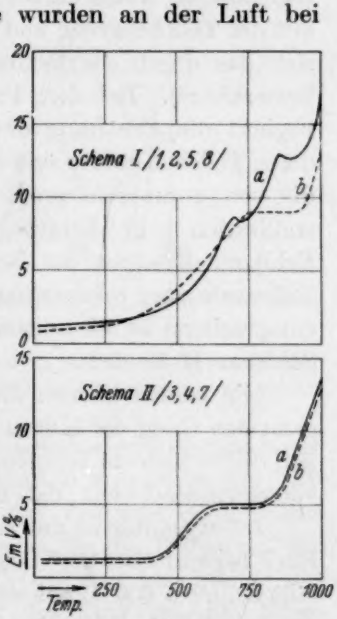


Fig. 1. Thermisches Verhalten von $BaCrO_4$.

Untersuchung der Präparate und Besprechung der Ergebnisse.

Wie erwähnt, wurden die in dem α-Elektroskop erhaltenen Aktivitätswerte auf das EmV umgerechnet und in den beiliegenden Kurven das EmV als Funktion der Temperatur gegeben. Die bei den einzelnen Präparaten erhaltenen EmV-Kurven sind sehr verschieden. Sie lassen sich aber, mit Ausnahme des Präparates 6, einem der beiden Schemata der Fig. 1

[1]) A. de Schulten, Gmelins Handb. anorg. Chem. 7. Aufl. Bd. III. Abt. 1. S. 676. [2]) Siehe die zahlreichen Arbeiten von Z. Karaoglanow und B. Sagortschew, Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. Z. B. Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 217.

zuordnen. Die Präparate 1, 2, 5 und 8 folgen dem Schema I; die Präparate 3, 4 und 7 dem Schema II. Die Kurven *a* zeigen das Verhalten der Präparate mit steigender Temperatur; die Kurven *b* die Veränderung des EmV bei wiederholtem Erhitzen. Wenn ein Unterschied bei den einzelnen Präparaten ein und desselben Schemas auftritt, so drückt sich derselbe in der Höhe des EmV aus, sonst bleibt der Charakter der Kurve unverändert. Wie gesagt, wurden alle Präparate an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Wägung der bis 1000° erhitzten Präparate zeigt, daß sie keine Abnahme ihres Gewichtes erleiden. Also verändert sich reines $BaCrO_4$ nicht beim Erhitzen bis 1000° C[1]). Die Ursache für das verschiedene Verhalten der Präparate beider Schemata ist ihre Korngröße im Zusammenhang mit der Diffusionsgeschwindigkeit und der Lebensdauer der *ThEm*. Wenn bei der sogenannten Auflockerungstemperatur die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Teilchengröße und der Lebensdauer vergleichbar wird, macht sich das durch die Erhöhung der Emanationsabgabe (bzw. EmV) bemerkbar[2]). Bei den Präparaten, deren Teilchengröße klein ist, beginnt die Erhöhung des EmV früher (Schema I) als bei denen, deren Teilchen größer sind (Schema II). Die Präparate des Schemas II, die von vornherein große Teilchen besitzen, erleiden keine Rekristallisation beim Erhitzen. Deshalb ist die Kurve beim erneuten Erhitzen derselben der beim ersten gleich. Die feinkristallinischen Präparate aber rekristallisieren merklich beim ersten Erhitzen; dementsprechend ist hier die Kurve beim wiederholten Erhitzen der des Schemas II ähnlich.

Die beiden kleinen Maxima, bei 630° und 750° C, die den allgemeinen Gang der Kurve (Schema I, *a*) verändern, sind wahrscheinlich durch kleinste Mengen Verunreinigungen verursacht. Sie sind so verschwindend klein, daß man sie gravimetrisch nicht erfassen kann.

Interessanter ist das thermische Verhalten von Präparat 6. Sein EmV beginnt über 300° C zu steigen, erreicht bei 500° C ein Maximum, fällt bei etwa 600° C auf ein Minimum, dann tritt wieder ein schneller Anstieg auf, der bis 1000° C dauert (Fig. 2, Kurve *a*). Bis zum Minimum oder bis 1000° C erhitzt, zeigt das Präparat eine Abnahme seines Gewichtes von rund 1%. Beim wiederholten Erhitzen fehlt

[1]) D. Vorländer und H. Hempel (Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 845) konnten nach einer anderen Methode keine molekulare Umwandlung bis zu dieser Temperatur feststellen. [2]) Siehe auch K. E. Zimens (loc. cit., S. 251).

das Maximum (Fig. 2, Kurve *b*). Wie erwähnt, enthält Präparat 6 etwa 3·5% $Ba(NO_3)_2$. Die Zersetzung dieses Bariumnitrats ist die Ursache für die Erscheinung des Maximums bei 500° C. Dies wurde auch experimentell bestätigt. Für diese Zwecke wurde ein mit *Th X* indiziertes $Ba(NO_3)_2$ hergestellt. EmV = 0·09%. Das EmV dieses Präparates (Kurve *c*, Fig. 2) steigt schnell über 300° und wird bei ungefähr 570° C 100%. Diese volle Abgabe der Emanation dauert bis 750° C, dann fällt das EmV in einem Temperaturintervall von

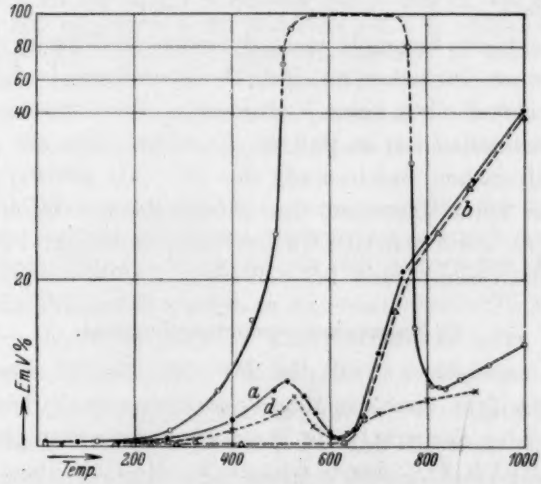


Fig. 2. Thermisches Verhalten von Präparat 6 (a), $Ba(NO_3)_2$ (c) und von einem Gemisch von inaktivem $BaCrO_4$ und aktivem $Ba(NO_3)_2$ (d).

Der Maßstab der Ordinate (EmV) ist oberhalb 40 auf $^1/_4$ verringert, um eine Wiedergabe der Figur zu ermöglichen, ohne die wesentlichen Teile zu stark zu verkleinern.

nur 50°C auf 7%. Über 800°C beginnt allmählich wieder ein langsamer Anstieg. Die 100%ige Abgabe der Emanation entspricht der Tatsache, daß in diesem Temperaturgebiet das Präparat geschmolzen ist[1]); hier besteht überhaupt kein Hindernis für die Diffusion. Bei 750° C beginnt die Zersetzung des $Ba(NO_3)_2$ und gleichzeitig das Auskristallisieren von *BaO*, deshalb fällt das EmV schnell. Überzeugender bestätigt die oben ausgesprochene Ansicht über die Ursache des Maximums bei Präparat 6 der folgende Versuch: Ein inaktives $BaCrO_4$ wurde mit 3·5% aktivem $Ba(NO_3)_2$ vermengt, in der Achat-

[1]) Nach Ramsay und Eumorfopoulos (Gmelin, Handb. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. II, Abt. 2, S. 30) liegt der Schmelzpunkt des $Ba(NO_3)_2$ bei 575°.

schale gut vermischt und wie oben untersucht (Kurve *d*, Fig. 2). Bis 600° C verhält sich dieses Präparat ganz analog dem Präparat 6, dann steigt das EmV, aber nicht so hoch und nicht so schnell wie bei Präparat 6. Bei dem letzteren müssen, besonders wenn man annimmt, daß das Bariumnitrat als $(BaNO_3)_2CrO_4$ gebunden ist, nach seiner Zersetzung zahlreiche Fehlstellen im Kristallgitter erscheinen, was die Diffusion der *ThEm* und die höhere Emanierung bedingt. Hierzu kommt noch die Emanation von dem aus dem Bariumnitrat erzeugten *BaO*.

Das wichtigste Ergebnis in analytischer Beziehung, das man aus den thermischen Versuchen mit $BaCrO_4$ ziehen kann, ist folgendes: Bis 1000° C erleidet $BaCrO_4$ keine Veränderung, die mit seiner Gewichtsabnahme verbunden ist, so daß es gar nicht nötig ist, sich bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Ba^{2+} als $BaCrO_4$ an spezielle Bedingungen beim Trocknen des Niederschlages halten. Am einfachsten ist es, wenn man den Niederschlag im SCHOTT-Filter sammelt und im Lufttrockenschrank bei beliebiger Temperatur trocknet.

B. Magnesiumammoniumphosphat.

Gewichtsanalytisch wird das Mg^{2+} als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Zu diesem Zweck fällt man die Magnesiumlösung nach dem Verfahren von GIBBS oder SCHMITZ[1]) als Magnesiumammoniumphosphat und führt das $MgNH_4PO_4$ durch Glühen in $Mg_2P_2O_7$ über. Das nach diesem Verfahren niedergeschlagene Produkt ist in Wirklichkeit: $MgNH_4PO_4 \cdot 6$ aq. Beim Erhitzen dieser Verbindung entweicht außer Kristallwasser auch ein Molekül NH_3 und noch ein Molekül Konstitutionswasser, bis das bei höheren Temperaturen stabile $Mg_2P_2O_7$ erhalten wird. Nach verschiedenen Autoren ist der Mechanismus dieses Vorganges ganz verschieden. So z. B. verliert nach PFAFF[2]) $MgNH_4PO_4 \cdot 6$ aq schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft NH_3. Nach STRUVE[3]) tritt sogar bei 30° C keine NH_3-Abgabe auf, wohl aber über H_2SO_4. GRAHAM[4]) hat festgestellt, daß bei 100° C nur 5 Mol des gesamten Kristallwassers entweichen, entgegen den Angaben von STRUVE (loc. cit.), der der Meinung ist, daß mit diesen 5 Mol Wasser auch NH_3 abgegeben wird. Deshalb war es von Inter-

[1]) Lehr- und Handbücher der analytischen Chemie. z. B.: F. P. TREADWELL, Bd. II. [2]) GMELIN, Handb. anorg. Chem. 7. Aufl. Bd. II. Abt. 2. S. 447. [3]) STRUVE, Z. analyt. Chem. **37** (1898) 485. [4]) GMELIN, Handb. anorg. Chem. 7. Aufl. Bd. II. Abt. 2. S. 447.

esse, die Zersetzung des $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,aq$ näher zu untersuchen, was nach der Emaniermethode sehr bequem erfolgt. Dies war das Ziel der nachfolgenden Untersuchung.

Herstellung der Präparate.

Die nach der Emaniermethode untersuchten Präparate wurden folgendermaßen hergestellt:

Präparat 1. Nach dem Verfahren von SCHMITZ hergestellt. Der $MgCl_2$-Lösung wurde 2 bis 3 g NH_4Cl, Überschuß von Na_2HPO_4 und einige Tropfen konzentriertes HCl zugegeben, in der Siedehitze mit NH_3 neutralisiert und dann noch $^1/_5$ des gesamten Volumens 10% iges NH_3 zugefügt. Es wurde nach Stehenlassen über Nacht filtriert und mit $2^1/_2$% igem NH_3 ausgewaschen. EmV = 1·9%.

Präparat 2. Wie 1, aber in der Kälte gefällt. EmV = 2·3%.

Präparat 3. Genau wie 1 hergestellt, jedoch 10 Minuten nach dem Fällen filtriert. EmV = 16·7%.

Präparat 4. Nach dem Verfahren von GIBBS hergestellt. Der Unterschied besteht darin, daß es nach dem GIBBSschen Verfahren aus anfänglich neutraler Lösung gefällt wird. Nach 7 Stunden filtriert und wie oben ausgewaschen. EmV = 7·65%.

Sämtliche Präparate wurden in Anwesenheit von ThX hergestellt und nach der Herstellung an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Sie stellen reines $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,aq$ dar.

Das EmV der Präparate war, je nach der Art ihrer Herstellung, sehr verschieden. Die Ursache dafür ist, daß das emanationsbildende ThX nicht homogen eingebaut, sondern durch Adsorption angelagert wird. Dies wurde durch die folgenden Versuche bestätigt.

1. Bei zwei Präparaten, genau wie 1 hergestellt, wurde gefunden, daß sie 27·9 bzw. 28·4% der Gesamtmenge ThX enthielten.

2. Bei einem dritten Präparat wurde langsam im Laufe von 15 Minuten mit NH_3 gefällt. Die mitgefällte ThX-Menge war 5·9%.

3. Na_2HPO_4 wurde mit Überschuß von Mg^{2+} nach einem Verfahren von Z. KARAOGLANOW[1]) gefällt. ThX im Niederschlag 1·37%.

Thermische Untersuchung der Präparate und Besprechung der Ergebnisse.

Die Versuche wurden genau wie beim $BaCrO_4$ ausgeführt. Fig. 3 gibt das Verhalten des Präparates 2 in dem ganzen untersuchten Temperaturgebiet wieder. Genau derselben Kurve folgen auch die Präparate 1 und 4; nur in der Höhe des EmV besteht ein Unterschied. Aus der Kurve ersieht man, daß gleich nach Beginn der Erhitzung,

[1]) Z. KARAOGLANOW, Z. analyt. Chem. 57 (1918) 497.

das EmV schnell steigt und bei ungefähr 110° C ein Maximum erreicht; dann fällt es und erreicht bei 150° C einen konstanten Wert, der bis 230° C beibehalten wird. Über 230° C steigt und fällt das EmV in einem Intervall von etwa 50° C. Das Maximum liegt dabei bei ungefähr 250° C. Über 350° C beginnt wieder ein allmählicher Anstieg, der bis 500° C dauert, dann fällt das EmV plötzlich unter seinem anfänglichen Wert. Bei diesem schnellen Abfall tritt ein zwar kleiner, aber für alle Präparate charakteristischer Halt auf, der bei ungefähr 650° C liegt. Von dem erreichten geringsten Wert ab bleibt das EmV bis 1000° C fast unverändert.

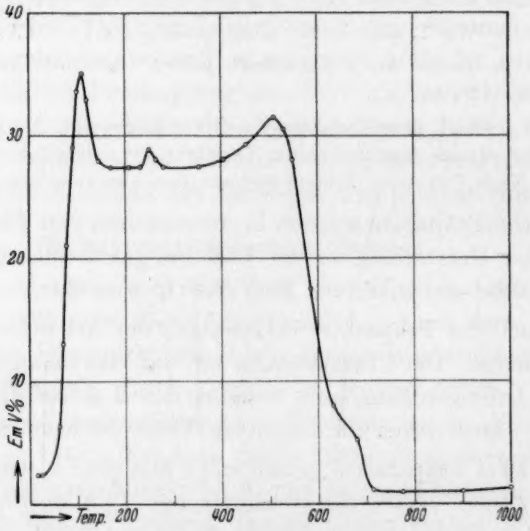


Fig. 3. Thermisches Verhalten von $MgNH_4PO_4 \cdot 6$ aq (Präparat 1, 2 und 4).

Bis 350° C folgt auch das Präparat 3 derselben Kurve. Dann bleibt aber das EmV bis 500° C konstant. Über 500° C fällt es genau wie bei den anderen Präparaten (siehe Kurve *a*, Fig. 4).

Nach dem Erhitzen stellen alle Präparate reines $Mg_2P_2O_7$ dar. Der Übergang des $MgNH_4PO_4 \cdot 6$ aq in $Mg_2P_2O_7$ ist übrigens, wie festgestellt wurde, schon bei 650° C beendet. Das Volumen der Präparate ist nach dem Erhitzen vielfach kleiner. Auch ihr EmV ist ganz gering. Beim wiederholten Erhitzen bleibt dieses geringe EmV bis 600° C konstant, dann steigt es ganz langsam wieder (Fig. 4, Kurve *b*).

Mit dem Präparat 3 wurden auch die folgenden Versuche ausgeführt:

1. Eine gewogene Probe wurde bis 120° C erhitzt (Fig. 5, Kurve 3_1). Nach dem Erhitzen stellt das Präparat reines $MgNH_4PO_4$ dar. Also steht das erste Maximum in Zusammenhang mit dem Entweichen der ganzen Menge Kristallwasser. Das so entwässerte Präparat ist hygroskopisch. 24 Stunden in feuchter Luft gehalten, zieht es etwa 2·5 Mol Wasser an. Dieser Bewässerungsvorgang geht zuerst schneller, im Laufe der Zeit aber immer langsamer vor sich.

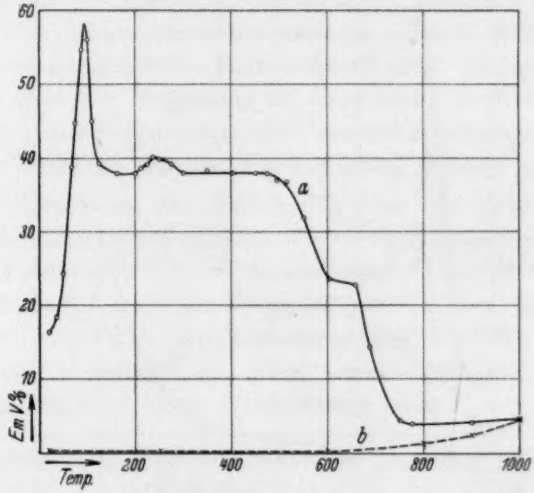


Fig. 4. Thermisches Verhalten von $MgNH_4PO_4 \cdot 6$ aq (Präparat 3).

Die nach 24 Stunden aufgenommene Menge Wasser ist durchaus nicht die maximale.

2. Die obige, teilweise bewässerte Probe wurde nochmals, jetzt bis 200° C erhitzt. Die Kurve (Fig. 5, 3_2) sieht genau so aus, wie 3_1. D. h., daß das aufgenommene Wasser so in dem Präparat gebunden wird wie früher das Kristallwasser. Bei 200° C ist das Präparat wieder reines $MgNH_4PO_4$.

3. Dieselbe Probe wurde weiter bis 350° C erhitzt. Jetzt fehlt das erste Maximum. Das EmV steigt bis 250° C und fällt auf einen konstanten Wert (3_3). Das zweite Maximum (250° C) ist mit dem Entweichen von NH_3 verbunden. Nach diesem Erhitzen stellt das Präparat reines $MgHPO_4$ dar.

4. Die so in $MgHPO_4$ übergegangene Probe wurde zum vierten Male, jetzt bis 500° C, erhitzt (3_4). Das EmV steigt zuerst, erreicht bei 130° C einen konstanten Wert und beginnt über 400° C allmählich zu fallen. Nach dem Erhitzen ist das $MgHPO_4$ nur teilweise in $Mg_2P_2O_7$ übergegangen. Das Volumen des Präparates ist außerordentlich viel kleiner geworden. Über 400° C also gehen gleichzeitig zwei Vorgänge vor sich: a) Rekristallisation, die zur Abnahme

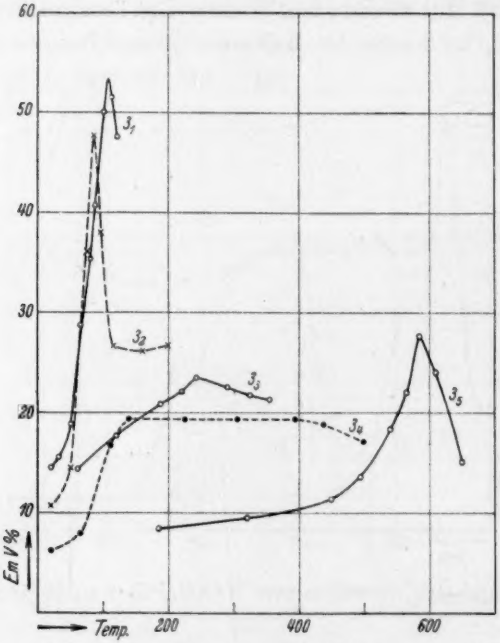


Fig. 5. Stufenweise Zersetzung von $MgNH_4PO_4 \cdot 6$ aq (Präparat 3).

der Gesamtoberfläche und damit des EmV führt, und b) Zersetzung, die zur Zunahme des EmV führt. Der Einfluß des ersten Vorganges ist besonders im Anfang so groß, daß das EmV abnimmt. Später, zwischen 600° und 650°, überwiegt, wegen der erhöhten Zersetzungsgeschwindigkeit, teilweise der Einfluß des zweiten Vorganges, was den Halt bei 650° C verursacht.

5. Endlich wurde dieselbe Probe bis 650° C erhitzt. Über 400° C steigt das EmV schnell, erreicht bei 600° C ein Maximum, dann fällt es wieder. Der Anstieg und der Abfall sind mit der vollen Zersetzung des $MgHPO_4$ in $Mg_2P_2O_7$ verbunden. Das Maximum

steht in Widerspruch mit dem allgemeinen Gang der Kurve (siehe Kurve *a*, Fig. 4). Das ist folgendermaßen zu erklären: Bei der vorhergehenden Erhitzung ist das $MgHPO_4$ teilweise zersetzt worden. Außerdem ist aber der Rekristallisationsvorgang fast vollendet (er setzt sich vielleicht auch nach dem Abstellen der Erhitzung fort). Jetzt, beim erneuten Erhitzen, ist der Einfluß der Zersetzung größer, da die neu erhaltene Oberfläche höheres EmV bedingt.

Die aus den Versuchen mit $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,aq$ zu ziehenden Schlüsse sind:

1. Um das thermische Verhalten einer Substanz zu studieren, kann man die Emaniermethode auch in solchen Fällen benutzen, wo das emanationsliefernde Radioelement nicht homogen eingebaut wird. Das Bild des Vorganges ist zwar nicht so klar wie bei den Fällen homogener Verteilung, aber immerhin klar genug, um das thermische Verhalten aus den EmV-Kurven ableiten zu lassen.

2. Die Zersetzung des $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,aq$ mit steigender Temperatur findet folgendermaßen statt: Gleich nach Beginn der Erhitzung beginnt das Entweichen des Kristallwassers. Über 200° C entweicht NH_3 und bei 300° C stellt das Präparat $MgHPO_4$ dar. Weiter beginnt über 400° C allmählich die Zersetzung des $MgHPO_4$ in $Mg_2P_2O_7$, die gegen 650° C beendet ist. Beim weiteren Erhitzen, bis 1000° C, erleidet das Präparat keine Veränderung mehr.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

März 1938.

Zur Frage der Dissoziation der Salpetersäure.

Von

Otto Redlich.

(Eingegangen am 8. 3. 38.)

Eine bei früherer Gelegenheit auf Grund vorhandener Daten über die Intensität der stärksten Nitratlinie im RAMAN-Spektrum der Salpetersäure durchgeführte Abschätzung der Dissoziationskonstante dieser Säure wird auf Grund neuer Messungen von CHÉDIN wiederholt. Ergebnisse von v. HALBAN und EISENBRAND hinsichtlich der Lichtabsorption werden der Größenordnung nach im Einklang gefunden. Die anomale Konzentrationsabhängigkeit der Intensität der genannten RAMAN-Linie kann nicht auf ein Hydratationsgleichgewicht zurückgeführt werden. Zwischen dem aus den Messungen von CHÉDIN abgeleiteten Ergebnis und den Resultaten von v. HALBAN und SEILER betreffend die Beeinflussung der Lichtabsorption von Dinitrophenol durch Salpetersäure besteht keine bedeutende Differenz.

1. Als sich nach und nach herausstellte, daß die Frage der Dissoziation der starken Elektrolyte durch die klassischen Methoden der Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften und der Leitfähigkeit keineswegs aufgeklärt werden konnte, gewann die Erforschung optischer Eigenschaften erhöhtes Interesse. Die Absorption des Lichtes war in Zusammenhang mit dem Problem der Dissoziation schon frühzeitig beachtet worden[1]). In dem Fall der Salpetersäure[2]) stellten sich jedoch einer vollkommenen Aufklärung zwei Hindernisse in den Weg: zunächst stellten v. HALBAN und EISENBRAND fest, daß der Absorptionskoeffizient des Nitrations durch Lösungsgenossen merklich beeinflußt wird; sodann fanden diese Autoren, daß die Absorptionsspektren nicht durch Überlagerung der Spektren des Ions und der „Esterform" (welche für die undissoziierte Molekel erwartet worden war) dargestellt werden kann, sondern daß jedenfalls noch eine weitere Form existieren müsse, die im folgenden „mittlere Form" genannt werden soll.

Auch das RAMAN-Spektrum der Salpetersäure wurde vielfach im Zusammenhang mit der Dissoziation erörtert. Wie zu erwarten, ist

[1]) Vgl. z. B.: A. PFLÜGER, Ann. Physik **12** (1903) 430. N. BJERRUM, Dansk Vidensk. Selsk., Skrifter (7) **4** (1906) 26. Z. anorg. allg. Chem. **63** (1909) 140. A. HANTZSCH und R. H. CLARK, Z. physik. Chem. **63** (1908) 367. G. N. LEWIS, Z. physik. Chem. **70** (1910) 212. [2]) H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physik. Chem. **132** (1928) 401, 433.

das Spektrum der verdünnten Säure mit dem der anorganischen Nitrate praktisch identisch; das Spektrum der konzentrierten, insbesondere der 100%igen[1]) Säure hingegen zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit dem der Salpetersäureester. Dementsprechend haben zahlreiche Autoren angenommen, daß die Veränderungen des Spektrums mit steigender Konzentration auf einen Rückgang der Dissoziation zurückzuführen sei. Im besonderen wurde schon von RAO[2]) und von L. SIMONS[3]) die molare Intensität (Intensität dividiert durch Konzentration) der stärksten Nitratlinie als Maß des Dissoziationsgrades angesehen.

Da diese Autoren nur Verhältnisse von Dissoziationsgraden anführten, nicht die Beträge selbst, haben wir gelegentlich vorgeschlagen, die Beträge durch unmittelbare Vergleichung der Intensität der Nitratlinie in Säure und Salzen zu bestimmen; gleichzeitig haben wir ein Extrapolationsverfahren zur Abschätzung der Dissoziationskonstante aus den schon vorhandenen Daten angegeben[4]). Für die thermodynamische Dissoziationskonstante folgte der Wert 1·2 aus den Messungen von SIMONS, der Wert 1·9 aus denen von RAO.

Kürzlich von CHÉDIN[5]) mitgeteilte Messungen der Intensität derselben Nitratlinie weichen von denen der früheren Autoren erheblich ab (das Verhältnis der molaren Intensität bei der 0·537 norm. Salpetersäure zu der der 10·73 norm. Säure läßt sich aus CHÉDINS Angaben zu 1·68 interpolieren, während SIMONS den Wert 4·46 hiefür angibt; CHÉDIN führt die Differenzen zwischen seinen Messungen und denen von RAO auf den kontinuierlichen Untergrund in dessen Spektren zurück). Dementsprechend folgt aus CHÉDINS Messungen, wenn man das früher beschriebene Rechenverfahren auf sie anwendet, ein wesentlich anderer Wert der Dissoziationskonstante, nämlich 24. Leider hat auch CHÉDIN den erwähnten Intensitätsvergleich der Nitratlinie in Säure und Salzlösung, der wahrscheinlich eine endgültige Lösung des in Rede stehenden Problems liefern würde, nicht durchgeführt.

---

[1]) A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. **19** (1931) 690. [2]) I. R. RAO, Proc. Acad. Amsterdam **33** (1930) 632. Proc. Roy. Soc. London (A) **127** (1930) 279. [3]) L. SIMONS, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. (VII) **1933**, Nr. 9. [4]) O. REDLICH und P. ROSENFELD, Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. (IIb) **145** (1936) 87. Mh. Chem. **67** (1936) 223. [5]) J. CHÉDIN, Ann. Chim. (11) **8** (1937) 243.

2. Die später zu erörternden Ergebnisse von v. HALBAN und SEILER boten Veranlassung, eine Grundlage für eine unabhängige Prüfung der erwähnten Abschätzung zu suchen. Eine solche fand sich in der schon erwähnten Untersuchung von v. HALBAN und EISENBRAND, in welcher aus dem Absorptionsspektrum der mäßig konzentrierten Säuren (Konzentration < 10 Mol/Liter) Assoziationsgrade für das Gleichgewicht zwischen den Ionen und der „mittleren Form" abgeleitet werden. Aus diesen Assoziationsgraden kann man leicht die Größe

$$K\beta = \frac{m\gamma^3}{1-\alpha}$$

berechnen (K = thermodynamische Dissoziationskonstante, β = wirklicher Aktivitätskoeffizient der „mittleren Form", m = Mol/1000 g H_2O, γ = stöchiometrischer Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, III. Ergbd. S. 2145, $1-\alpha$ = Assoziationsgrad). Die Extrapolation von $K\beta$ zu $m=0$ ergibt $K=9$ und für verdünnte Lösungen $\log\beta = 0{\cdot}1\,m$.

Die Differenz zwischen den Ergebnissen der beiden Abschätzungen von K übersteigt wohl die vermuteten Fehlergrenzen; doch wird man in Anbetracht der störenden Einflüsse, denen beide Methoden unterliegen, immerhin annehmen können, daß in beiden Fällen dasselbe Phänomen, nämlich das Gleichgewicht zwischen den Ionen und der „mittleren Form" erfaßt wurde.

3. Die einzige wesentliche Voraussetzung, welche den obigen Abschätzungen zugrundeliegt, ist die Annahme, daß die „mittlere Form" eine undissoziierte Molekel ist. Ob die Bindung mehr homöopolar oder mehr heteropolar ist, ist nicht von Belang; wesentlich ist nur ob das $H^{\cdot}$-Ion an der Bildung der „mittleren Form" beteiligt ist oder nicht.

Die genannte Voraussetzung ist von den meisten Forschern, welche sich mit dem RAMAN-Spektrum der Salpetersäure beschäftigt haben, für so selbstverständlich angesehen worden, daß sie gar nicht erörtert wurde. v. HALBAN und EISENBRAND fassen die „mittlere Form" als ein Ionenpaar im Sinne von BJERRUM auf; danach ist diese Voraussetzung tatsächlich erfüllt[1]).

[1]) Vgl.: N. BJERRUM, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. VII, 9 (Gleichung 10). Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß sich unsere frühere Bemerkung über die Dissoziation der Salpetersäure keineswegs mit der Natur der undissoziierten Molekel befaßte; es besteht also in diesem Punkt durchaus nicht, wie

v. Halban und Seiler[1]) verweisen auf einige Versuche von Bernstein und Mitarbeitern[2]), welche die Veränderungen im Raman-Spektrum mit steigender Konzentration nicht einem Rückgang der Dissoziation, sondern der Hydratation zuschreiben; doch ist der von diesen Autoren angeführte Grund, daß nämlich auch in 100%iger Säure keine Frequenz aufgefunden werden konnte, welche der Schwingung des Wasserstoffatoms gegen den Rest der Molekel entspricht[3]), nicht stichhaltig. Denn es ist sowohl experimentell von Krishnamurti[4]) als auch theoretisch von Placzek[5]) gezeigt worden, daß die Intensität von Raman-Linien um so geringer ist, je mehr heteropolar die zugehörige Bindung ist. Tatsächlich gelangen auch Bernstein und Mitarbeiter zu der gleichen Schlußfolgerung im Falle der Schwefelsäure, die in zweiter Stufe zweifellos nur eine mittelstarke Säure ist[6]). Aus dem Fehlen der Wasserstoffschwingung läßt sich also keine Aussage hinsichtlich der Dissoziation ableiten. Man kann nur den Schluß ziehen, daß eine etwaige Wasserstoffbindung jedenfalls stark heteropolaren Charakter besitzt[7]).

Die Zurückführung der anomalen Intensität der stärksten Nitratlinie im Raman-Spektrum der Salpetersäure auf ein Hydratationsgleichgewicht läßt sich überdies durch folgende Überlegung ausschließen. Wäre tatsächlich ein Gleichgewicht von der Art

$$NO_3' \cdot pH_2O = NO_3' + pH_2O$$

bestimmend, so müßte das dehydratisierte Ion auch in Salzlösungen vorkommen. In Lösungen gleicher Aktivität des Wassers hängt das Verhältnis der Konzentrationen $[NO_3']/[NO_3' \cdot pH_2O]$ nur noch von dem Quotienten der Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionenformen ab. In den von Simons (loc. cit.) gemessenen Ammoniumnitratlösungen (bis zu einer Konzentration von 7·963 Mol im Liter = 13·3 Mol auf 1000 g Wasser) durchläuft die Aktivität des Wassers etwa denselben Bereich wie in Salpetersäurelösungen bis zu einer Konzentration von 5·4 Mol im

---

v. Halban und Seiler meinen, ein Widerspruch gegen die Angaben von v. Halban und Eisenbrand, welche die Dissoziationskonstante für die Esterform zu $8 \cdot 10^5$ abschätzen. Unsere Bedenken gegen diese Abschätzung seien nicht näher ausgeführt.

[1]) H. v. Halban und M. Seiler, Z. physik. Chem. (A) **181** (1937) 70. [2]) H. J. Bernstein, R. D. Romans, O. H. Howden und W. H. Martin, Trans. Roy. Soc. Canada (III) **30** (1936) 49. Diese Abhandlung war den vorgenannten Autoren nicht im Original zugänglich. [3]) Übrigens ist eine Wasserstofffrequenz von einigen Forschern, nämlich Rao (loc. cit.), Dadieu und Kohlrausch (loc. cit.) und L. Médard (C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 88), gefunden worden, so daß auch die experimentelle Grundlage der Beweisführung von Bernstein und Mitarbeitern zumindest strittig ist. [4]) P. Krishnamurti, Ind. J. Physics **5** (1930) 113. [5]) G. Placzek, in „Leipziger Vorträge 1931" herausgegeben von P. Debye. S. Hirzel, Leipzig 1931. [6]) M. S. Sherrill und A. A. Noyes, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1861. [7]) Auch die von Bernstein und Mitarbeitern erwähnten Überlegungen von H. Aderhold und H. E. Weiss (Z. Physik **88** (1934) 83) sowie die Bemerkungen von K. Schaefer (Z. anorg. allg. Chem. **97**, 285; **98** (1916) 70, 77), auf welchen der Hinweis auf ein Hydratationsgleichgewicht zurückzuführen sein dürfte, scheinen uns nichts Entscheidendes zu der in Rede stehenden Frage beizutragen.

Liter = 6·2 Mol auf 1000 g Wasser[1]). Da in einer Salpetersäurelösung der letztgenannten Konzentration die molare Intensität der stärksten Nitratlinie auf weniger als die Hälfte gesunken ist, müßte man einen ungefähr entsprechenden Wert auch bei den Ammoniumnitratlösungen erwarten. Tatsächlich ist aber die Intensität bei den Salzlösungen innerhalb der Fehlergrenze im ganzen Bereich konstant. Der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten, auf welchen man rein formal das Ausbleiben des erwarteten Effektes zurückführen könnte, läßt sich dadurch ausschalten, daß man die Abhängigkeit des Verhältnisses der Konzentrationen der beiden Ionenformen von der Aktivität des Wassers betrachtet und zur Grenze unendlicher Verdünnung übergeht, bei welcher der Quotient der Aktivitätskoeffizienten keine Rolle mehr spielt. Hierauf sei der Kürze halber nicht näher eingegangen.

Das Ergebnis dieser Überlegungen kann dahin zusammengefaßt werden, daß die anomale Intensität der Nitratlinie auf einer spezifischen Wirkung des Wasserstoffions beruht, als welche wohl nur die Bildung undissoziierter Molekeln in Frage kommt.

4. Für die Dissoziationskonstante der Salpetersäure liegen nunmehr folgende Abschätzungen vor:

Aus den Messungen von Rao (Raman-Linie)	1·9
Simons	1·2
Chédin	24
v. Halban und Eisenbrand (Lichtabsorption)	9

Nun haben v. Halban und Seiler (loc. cit.) die Lichtabsorption hochverdünnter Lösungen von Dinitrophenol in verdünnten Säuren verglichen und geschlossen, daß die Dissoziationskonstante der Salpetersäure mindestens 50, bei vorsichtiger Fehlerabschätzung mindestens 20 betragen müsse.

Man kann die Beweisführung von v. Halban und Seiler noch verschärfen, indem man auf Brönsteds Theorie der spezifischen Ionenwechselwirkung[2]) zurückgreift. Die „klassische" Dissoziationskonstante K_c unterscheidet sich von der thermodynamischen Konstante nur durch das Fehlen der Aktivitätskoeffizienten. Die von v. Halban und Seiler gefundene Regelmäßigkeit in der Beeinflussung der „klassischen" Dissoziationskonstante des Dinitrophenols durch zugesetzte Salze entspricht genau den Forderungen der Brönstedschen Theorie. Umgekehrt stützt diese durch Ableitung und Messung wohlbegründete Theorie auch die Schlußfolgerungen der genannten Autoren hinsichtlich der Beurteilung des Einflusses der Säuren auf K_c.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen, III. Erg.-Bd., S. 2145, 2152. [2]) J. Brönsted, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 877. Vgl. auch: E. Güntelberg, Z. physik. Chem. **123** (1926) 199.

Vergleicht man alle diese Ergebnisse und beachtet man dabei, daß es sich der Natur der Sache nach nur um rohe Abschätzungen handeln kann, so gelangt man zu dem Schluß, daß nur die Messungen von RAO und von SIMONS mit den Resultaten der anderen Autoren in ernstlichem Widerspruch stehen. Eine vollständige Aufklärung ist wohl nur aus neuen Messungen zu erwarten. Eine Schwingungsanalyse der verschiedenen Salpetersäurespektren, zu welcher eine in Angriff genommene Untersuchung des RAMAN-Spektrums von DNO_3 nützlich sein könnte, und neue Intensitätsmessungen, welche sowohl den von uns seinerzeit angeregten Vergleich der Intensität der Nitratlinien in Lösungen von Salpetersäure und von Nitraten als auch eine Untersuchung des RAMAN-Spektrums der hochkonzentrierten Säure umfassen sollen, erscheinen erforderlich.

Wien, 19. Döblinger Hauptstraße 79.

Bemerkung zu der vorstehenden Veröffentlichung von Herrn O. Redlich.

Von

H. v. Halban und M. Seiler.

(Eingegangen am 14. 3. 38.)

Wir sahen zunächst keine andere Möglichkeit, den Widerspruch zwischen den Ergebnissen, zu denen Redlich und Rosenfeld[1]) einerseits, wir[2]) andererseits gelangt waren, zu erklären, als die Annahme, daß die von Redlich und Rosenfeld ihrer Auswertung der experimentellen Ergebnisse von Rao[3]) und Simons[4]) in Übereinstimmung mit diesen Autoren zugrunde gelegte Deutung nicht zutreffe. Nachdem Herr Redlich nun gezeigt hat, daß man auf Grund der gleichen Deutung unter Verwendung der inzwischen veröffentlichten Meßergebnisse von Chédin[5]) zu Werten gelangt, die mit den unserigen vereinbar sind, haben wir keinen Grund mehr, die von Herrn Redlich aus der Intensitätsabhängigkeit der Raman-Linien des Nitrations in den Salpetersäurelösungen gezogenen Schlüsse in Zweifel zu ziehen.

Da ferner unsere Annahme, daß Redlich und Rosenfeld unter der nichtdissoziierten Form der Salpetersäure nur homöopolare Moleküle verstanden wissen wollen, auf einem Mißverständnis beruhte, sind die Ansichten von Herrn Redlich mit den unserigen nun im wesentlichen im Einklang. Auf eine Erörterung der Frage, ob es sich tatsächlich hier um homöopolare Moleküle oder assoziierte Ionenpaare handelt, wollen wir verzichten, bis weiteres Versuchsmaterial vorliegt.

---

[1]) O. Redlich und P. Rosenfeld, Mh. Chem. **67** (1936) 223. [2]) H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physik. Chem. **132** (1928) 433. H. v. Halban und M. Seiler, Z. physik. Chem. (A) **181** (1937) 70. [3]) I. R. Rao, Proc. Acad. Amsterdam **33** (1930) 632. Proc. Roy. Soc. London (A) **127** (1930) 279. [4]) L. Simons, Soc. Sci. Fennicae Comm. Phys. Math. (VII) **1933**, Nr. 9. [5]) J. Chédin, Ann. Chim. (11) 8 (1937) 243. Chem. Zbl. (I) **1938**, 537.

Elektrolytische Thermoketten.

Bemerkung zu einer Arbeit von Z. Szabó[1]).

Von

J. J. Hermans[2]).

(Eingegangen am 17. 3. 38.)

Es wird kurz eingegangen auf die theoretische Bedeutung der elektrolytischen Thermokette. Bei der Besprechung der Szabóschen Messungen zeigt es sich, daß 1. der Aktivitätskoeffizient in unvollkommener Weise in Rechnung gesetzt wurde, 2. der Zusammenhang mit der Peltier-Wärme und mit den Überführungswärmen unrichtig gedeutet worden ist, und 3. daß auch die sehr genauen Messungen Szabós noch nicht genügen, um zuverlässige Schlüsse über die Ionenaktivitäten zu ziehen.

Die EMK einer Kette

$$\underset{(T')}{Ag,\ AgCl,\ HClm} \mid \underset{(T)}{HClm,\ AgCl,\ Ag} \qquad (1)$$

hat, wie leicht ersichtlich, die Form:

$$E = E_0 + RT'/F \cdot \ln f'm - RT/F \cdot \ln fm + \varepsilon.$$

E_0 ist eine Größe, die nicht von der Konzentration m abhängt, f' ist der Aktivitätskoeffizient des Cl-Ions bei der Temperatur T', f der bei der Temperatur T; ε ist das thermoelektrische Diffusionspotential. Die Natur dieses thermoelektrischen Diffusionspotentials erkennt man am besten durch einen Vergleich mit dem gewöhnlichen Diffusionspotential. Wenn man zwei Lösungen verschiedener Konzentration, aber gleicher Temperatur miteinander in Berührung bringt, werden sich die Ionen nach Stellen kleinerer Konzentration bewegen, und erzeugen bei dieser Bewegung ein Diffusionspotential. In Punkten, die weit von der Berührungsstelle entfernt sind, bleibt die Konzentration während langer Zeit unverändert. Theorie und Experiment zeigen, daß deshalb auch die Potentialdifferenz zwischen zwei solchen Punkten konstant bleibt.

Genau so liegen die Verhältnisse in der Zelle (1). Die Ionen sind bestrebt, den Ludwig-Soret-Effekt zu erzeugen, der zu den Temperaturen T' und T gehört; bei ihrer Bewegung entsteht das thermo-

[1]) Z. Szabó, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 169. [2]) J. J. Hermans, Netherland Fellow of the Ramsay Memorial Fellowship Trust and the Hoogenwerff Fund.

elektrische Diffusionspotential ε, und auch hier bleibt die EMK während langer Zeit konstant. Die vorliegenden Theorien dieser Erscheinung[1]) sind rein thermodynamischer Natur und haben deshalb nur beschränkte Gültigkeit, genau so wie die thermodynamische Theorie des Diffusionspotentials nur beschränkte Gültigkeit hat[2]). Die Theorie ist in beiden Fällen nur genau, falls es sich um „ideale" Lösungen handelt[2]).

Nun hat Szabó[3]) neuerdings Messungen veröffentlicht, deren Genauigkeit große Bewunderung erregen muß. Die theoretischen Schlüsse, die er aus den Messungen zieht, scheinen uns aber nicht statthaft. Er bestimmt die EMK der Kette

$$\underset{(25°)}{Ag,\ AgCl,\ HCl\,m} \mid \underset{(t°)}{HCl\,m,\ AgCl,\ Ag} \qquad (2)$$

wo $m = 0{\cdot}0144$; $0{\cdot}1622$; $1{\cdot}271$; $3{\cdot}82$ g/Mol per Liter. Die Temperatur t wird von 20° bis 35° in Stufen von 1° verändert. Der Temperaturkoeffizient wird graphisch bestimmt:

$$dE/dT = dE_0/dT - R/F \cdot \ln fm - RT/F \cdot d \ln f/dT + d\varepsilon/dT. \qquad (3)$$

Aus diesen dE/dT-Werten versucht Szabó zu beweisen, 1. daß die Konzentrationsabhängigkeit von $d\varepsilon/dT$ vernachlässigbar ist, und 2. daß für $m < 0{\cdot}2$ der Aktivitätskoeffizient f des Cl-Ions praktisch gleich dem mittleren Aktivitätskoeffizienten γ der Salzsäure ist.

I. „Wenn diese dE/dT-Werte als Funktion von $\log m$ aufgetragen werden, erhält man eine Kurve, deren Anfang gerade ist." Unter Anfang ist hier das Stück zu verstehen unterhalb $m = 0{\cdot}2$. Weil aber nur zwei Punkte unterhalb $m = 0{\cdot}2$ zur Verfügung stehen, bedeutet diese Behauptung nur, daß man zwischen diesen beiden Punkten eine Gerade ziehen kann, die sich den Beobachtungen oberhalb $m = 0{\cdot}2$ gut anschließen läßt. In einer idealen Lösung wäre der Richtungskoeffizient dieser Geraden genau gleich $R/F = 194\ \mu$V pro Grad pro Zehnerpotenz[4]); Szabó findet aber statt dessen eine Neigung 186. Diese Diskrepanz kann sowohl durch ε als durch f verursacht sein; Szabó versucht aber zu beweisen, daß die Konzentrationsabhängigkeit von $d\varepsilon/dT$ vernachlässigt werden darf. Dazu nimmt er an, daß

[1]) E. D. Eastman, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 169; **49** (1927) 794; **50** (1928) 283, 292. C. Wagner, Ann. Physik (5) **3** (1929) 629; **6** (1930) 370. [2]) J. J. Hermans und L. J. Oosterhoff, Philos. Mag. (7) **24** (1937) 304. [3]) Z. Szabó, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 169. [4]) Dabei wird allerdings angenommen, daß $d\varepsilon/dT$ in idealer Lösung konzentrationsunabhängig ist, wie es die thermodynamische Formel für ε auch verlangt (vgl. Fußnote 1).

$f = \gamma =$ mittlerer Aktivitätskoeffizient der Salzsäure, und berechnet, daß die dE/dT-Werte als Funktion von $\log fm = \log \gamma m$ für $m < 0{\cdot}2$ die theoretische Neigung 194 zeigen.

Es ist aber leicht einzusehen, daß diese Tatsache genau das Umgekehrte bedeuten würde. Wenn man die Ursache der Differenz $194 - 186 = 8\,\mu$V völlig in dem Aktivitätskoeffizienten f sucht, darf man das dritte Glied auf der rechten Seite von (3) nicht vernachlässigen. Die Größe $T \cdot d \log \gamma/dT$, die bekanntlich mit der Verdünnungswärme der Salzsäure verknüpft ist[1]), ist nämlich durchaus nicht klein gegenüber $\log \gamma$. Um dies einzusehen, braucht man nur den theoretischen Ausdruck DEBYE-HÜCKELS für $\log \gamma$ einzusetzen:

$$\log \gamma = -e^2 \varkappa / 2DkT, \quad \text{wo} \quad \varkappa^2 = 8\pi e^2 n / DkT.$$

Man findet

$$T \frac{d \log \gamma}{dT} = \frac{e^2 \varkappa}{2DkT} \frac{3}{2} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right).$$

Weil für Wasser bei Zimmertemperatur dD/dT etwa -2 ist, wird $Td \log \gamma/dT$ ungefähr $-9e^2\varkappa/2DkT$, also fast um eine Größenordnung höher als $\log \gamma$ selbst. Die Tatsache, daß der Ausdruck DEBYE-HÜCKELS nur eine Näherung darstellt, kann einen derartigen Unterschied natürlich nicht wesentlich beeinflussen. Wenn dE/dT sich genau so mit $\log \gamma m$ änderte, wie es SZABÓ angibt, so würde dies also bedeuten, daß $d\varepsilon/dT$ sehr merkbar konzentrationsabhängig wäre.

II. SZABÓ hält seinen Schluß für um so mehr begründet, als „auf ganz anderem Wege dasselbe Ergebnis erhalten wurde". Dieser andere Weg stützte sich aber auf ein logarithmisches Gesetz für das Diffusionspotential[2]), und dieses Verfahren zeigte sich schon früher als unbegründet[3]). Man müßte vielmehr die Richtigkeit dieses logarithmischen Gesetzes für das Diffusionspotential mit Hilfe der neuen Messungen beweisen.

III. Bei den von SZABÓ herangezogenen Messungen der PELTIER-Wärme von LANGE und HESSE[4]) liegen die Verhältnisse anders. Im Falle der Elektrode $Ag \mid AgNO_3$-Lösung müßte die PELTIER-Wärme als Funktion von $\log m$ eine Gerade ergeben mit der Neigung 1·36 kcal per Zehnerpotenz. Tatsächlich finden LANGE und HESSE für $m < 0{\cdot}1$ diesen Wert und dabei ist es gleichgültig, ob man diese PELTIER-Wärme als Funktion von $\log m$ oder von $\log \gamma$ aufträgt; die Messungen sind

[1]) LEWIS und RANDALL, Thermodynamik. S. 187. [2]) Z. SZABÓ, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 22. [3]) J. J. HERMANS, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 55, 131. [4]) E. LANGE und TH. HESSE, Z. Elektrochem. **38** (1932) 428.

überhaupt nicht genügend genau, um zwischen diesen beiden zu unterscheiden. Hier werden also unterhalb $m = 0{\cdot}1$ die beiden Glieder $\log f$ und $T \cdot d \log f/dT$ gleichzeitig vernachlässigt. Für Konzentrationen $m = 0{\cdot}1$ bis 1 finden LANGE und HESSE für die Neigung der PELTIER-Wärme als Funktion von $\log \gamma m$ den Wert $1{\cdot}55$ statt $1{\cdot}36$ und es gelingt ihnen, diesen Unterschied aus der Verdünnungswärme, d. h. aus dem Glied $T \cdot d \log \gamma/dT$ zu berechnen. Das steht also mit unseren obigen Ausführungen völlig im Einklang. Im Falle genauerer Messungen hätte man etwas ähnliches schon unterhalb $m = 0{\cdot}1$ gefunden; d. h. wenn man dort $\log f$ berücksichtigt, muß man auch $Td \log f/dT$ berücksichtigen.

IV. SZABÓ weist auf den Befund von LANGE und HESSE hin, daß die Überführungswärme Q^* ziemlich konzentrationsunabhängig ist; deshalb müßte auch $d\varepsilon/dT$ konzentrationsunabhängig sein. In die thermodynamische Formel für $d\varepsilon/dT$ gehen aber neben den Überführungswärmen der Ionen auch ihre Überführungszahlen n ein:

$$d\varepsilon/dT = (n_1 Q_2^* - n_2 Q_2^*)/TF.$$

Weil die n sich im allgemeinen mit der Konzentration ändern, wäre es für einen gegebenen Elektrolyten ein reiner Zufall, falls $d\varepsilon/dT$ konzentrationsunabhängig ausfiele, und man könnte einen solchen Befund gewiß nicht ohne weiteres auf andere Elektrolyte übertragen. Wenn LANGE und HESSE die Überführungswärmen als konzentrationsunabhängig betrachten, ist sie das wohl nur in ziemlich rohen Zügen, nämlich im Vergleich mit dem logarithmischen Konzentrationsgang der PELTIER-Wärme selbst. Und während bei $AgNO_3$ diese Eigenschaft weitgehend erfüllt scheint, berechnen LANGE und HESSE[1]) aus dem LUDWIG-SORET-Effekt einen ganz ausgeprägten Konzentrationsgang für andere Elektrolyte.

V. Um aus dE/dT die Ionenaktivität für $m > 0{\cdot}2$ zu berechnen, wird $d\varepsilon/dT$ auch für solche m-Werte konzentrationsunabhängig angenommen. Um diese Annahme zu stützen, zieht SZABÓ die EMK der Kette $Ag, AgCl, HCl\,m \mid HCl\,m' \mid AgCl, Ag$ (25°) heran. Wenn man die Ionenaktivität des Cl-Ions kennt, liefert diese EMK unmittelbar das Diffusionspotential in dieser Kette. Dieses Diffusionspotential wird nun einer halbtheoretischen Formel gegenübergestellt, deren Gültigkeit gar nicht feststeht. Man hätte vielmehr ihre Gültigkeit

[1]) E. LANGE und TH. HESSE, Z. Elektrochem. **39** (1933) 374.

mit Hilfe der neuen Messungen zu beweisen, und wir haben schon gesehen, daß diese Messungen unrichtig gedeutet worden sind.

Wir wollen unsere Betrachtungen damit schließen, daß wir die Zuverlässigkeit der hier kritisierten Schlüsse genauer betrachten. Alles kam ja auf die Neigung der Gerade an, die zwischen den Punkten $m = 0{\cdot}0144$ und $m = 0{\cdot}1622$ gezogen wurde und dabei war eine Differenz von 8 μV schon entscheidend. Diese Differenz gibt den Unterschied zwischen dem idealen und dem nichtidealen Verhalten wieder. Wenn man zuverlässige Schlüsse über die genaue Größe der Ionenaktivität ziehen will, darf also die Unsicherheit in der Bestimmung der Neigung 3 μV gewiß nicht übersteigen.

Nun ist der mittlere Fehler einer Einzelmessung nach Szabó höchstens 2 μV. Uns scheint es aber optimistisch, zu glauben, daß der wahrscheinliche Fehler in dem graphisch ermittelten Temperaturkoeffizienten nur 1 μV beträgt. Die Bestimmung eines Gradienten auf graphischem Wege ist ja immer mit Fehlern behaftet. Der Verfasser hat selber versucht, aus den E-Werten für $m = 0{\cdot}1622$ graphisch dE/dT zu bestimmen und fand -80 statt Szabós -77. Noch schwieriger gestaltet sich diese Aufgabe, wenn man die Neigung für $m = 0{\cdot}0144$ bestimmen will, weil dort die Kurve dreimal so steil verläuft und eine Krümmung unverkennbar ist. Szabó findet hier einen Temperaturkoeffizienten -270. Andererseits gelingt es, seine Messungen für $m = 0{\cdot}0144$ sehr genau darzustellen mit Hilfe einer Formel

$$E = -274{\cdot}2\,(t-25) + 3{\cdot}61\,(t-25)^3 + 0{\cdot}133\,(t-25)^4. \qquad (4)$$

t	22	23	24	26	27	28
E gefunden (Szabó)	740	520	270	-270	-520	-710
E berechnet aus (4)	736	522	271	-270	-518	-714

Daraus ergibt sich ein Temperaturkoeffizient -274 statt -270. Uns scheint deshalb die Differenz der dE/dT-Werte für $m = 0{\cdot}0144$ und $m = 0{\cdot}1622$ mit einem möglichen Fehler von mindestens 5 μV behaftet, und deshalb muß man bei der Neigung der Kurve für dE/dT als Funktion von $\log m$ mit dem gleichen möglichen Fehler rechnen (es ist ja $\log 0{\cdot}1622 - \log 0{\cdot}0144 \approx 1$). Das bedeutet also, daß die Messungen, wenn sie auch weitaus die besten sein dürften, die bis jetzt auf diesem Gebiete ausgeführt wurden, noch immer nicht genügen, um zuverlässige und genaue Schlüsse über den Gang der Ionenaktivitäten zu ziehen. Eine Ausdehnung der Messungen auf mehrere Punkte könnte hier allerdings helfen.

Über elektrolytische Thermoketten.

Erwiderung auf eine Bemerkung[1]) von J. J. Hermans.

Von

Zoltán Szabó.

(Eingegangen am 7. 4. 38.)

Herr Hermans hat mir das Manuskript seiner Notiz freundlicherweise zugänglich gemacht. Ich habe zu dieser folgendes zu sagen:

Das von mir vorgeschlagene Verfahren[2]) stellt ein ausgesprochenes Näherungsverfahren dar, um die bisher gar nicht faßbaren Ionenaktivitätskoeffizienten zu approximieren. Mit wachsender Konzentration wird natürlich das Charakteristikum eines Näherungsverfahrens noch ausgeprägter.

Die Bemerkungen von Hermans betonen auch nur diesen annähernden Charakter des Verfahrens, sie sagen aber gar nichts Bestimmtes aus über den dadurch bedingten Fehler. Und wo er hierüber eine Angabe macht, bei der Verdünnungswärme, trifft er gar nicht den Inhalt meiner Arbeit. Denn nicht diese Größe selbst, sondern ihre Abhängigkeit von der Konzentration ist für die Ionenaktivitätskoeffizienten bestimmend.

Erst spätere, auf anderen Wegen gewonnene Bestimmungen des Ionenaktivitätskoeffizienten können zeigen, inwieweit mein Verfahren den wahren Wert approximieren läßt.

---

[1]) Siehe die vorangehende Arbeit. [2]) Z. Szabó, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 169.

Bücherschau.

G. Kramer †, Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen (Ausführung und Reaktionsbilder). Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. VIII, 36 S. 8 Kunstdrucktafeln. Kart. 5.60 RM.

Infolge der Einführung zahlreicher organischer Spezialreagenzien sowie der großen Erfolge der Tüpfelanalyse ist das klassische Hilfsmittel des Chemikers bei der Spurensuche, das Mikroskop, etwas in Vergessenheit geraten, obwohl es dem Geübten beim Nachweis anorganischer Ionen nach Überführung in charakteristisch kristallisierende Verbindungen hervorragende Dienste zu leisten vermag. Das liegt nicht zuletzt daran, daß die Einarbeitung in dieses schöne, aber subtile Gebiet nicht ganz leicht ist, zumal die wertvolle und umfangreiche Fachliteratur keine geeignete Anleitung für den Arbeitsplatz des Anfängers darstellt.

Das vorliegende Bändchen stellt sich die Aufgabe, gerade die Einarbeitung durch Wiedergabe der Reaktionsbilder einfacher und sicherer Mikroreaktionen und eingehend erprobter Arbeitsvorschriften zu erleichtern. Es beschränkt sich hierbei auf wenige zuverlässige Reaktionen; dem besonderen Zweck tragen auch die Hinweise auf Störungen durch andere Ionen sowie die Empfindlichkeitsangaben Rechnung. Die auf 8 Tafeln wiedergegebenen Reaktionsbilder, die vielfach charakteristische Wachstumsformen und Ätzfiguren erkennen lassen, vermitteln ein anschauliches Bild der Kristallfällungen. Besondere Erwähnung verdient der vom Verfasser erstmalig näher untersuchte gleichzeitige Nachweis von Kalium und Natrium neben Magnesium in einem Tropfen.

Der Verlag war um gute Wiedergabe der Mikrophotographien und schöne Ausstattung des Buches erfolgreich bemüht.

Referent ist der Ansicht, daß das kleine Werk bei Ausführung mikrochemischer Analysen wertvolle Dienste leistet, und wünscht ihm daher die verdiente Verbreitung. *W. Schuhknecht.*

J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Leipzig: J. A. Barth 1938. X, 234 S. 50 Abb. im Text. Geh. 18.—RM., geb. 19.20 RM.

Über Reaktionen fester Stoffe lag bis Mitte 1936 eine zusammenfassende Darstellung noch nicht vor. Diese Lücke ist nunmehr durch die kurz nacheinander erschienenen Bücher von W. Jost[1]) und von J. A. Hedvall, sowie durch einen Handbuchbeitrag von K. Fischbeck[2]) über technische Reaktionen ausgefüllt worden. Hedvall kennzeichnet als Zweck seines Buches: Überblick über die experimentellen Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe und Schilderung der Beziehungen zu anderen Zweigen der physikalisch-chemischen Forschung und zu der angewandten Chemie. Der erste Teil des Buches gibt eine Einführung in moderne Auffassungen vom Aufbau fester Stoffe (Gittertypen; Atom- und Ionenradien; Natur und Größe der Gitterkräfte usw.), besonders für Leser ohne größere

[1]) W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden und Leipzig 1937. [2]) Erschienen in: Der Chemie-Ingenieur. Herausgegeben von A. Eucken und M. Jakob. Bd. III. 1. Teil. Leipzig 1937.

Vorkenntnisse. Die beiden folgenden Teile sind dem Hauptthema gewidmet. Die Übersicht des Gesamtgebietes folgt in großen Zügen der zeitlichen Entwicklung des Forschungsgebietes; anschließend werden einige besonders wichtige Reaktionstypen im einzelnen behandelt.

Als einer der Pioniere auf diesem Arbeitsgebiet berichtet J. A. Hedvall eindringlich von der Mannigfaltigkeit der Umsatzmöglichkeiten und von der Vielseitigkeit bestimmender Umstände, die zunächst einmal qualitativ erfaßt werden müssen. Gerade in der Entwicklungszeit ist das Experiment vorangeeilt. Ein großer Teil der Versuche ist ohne eigentlich theoretische Zielsetzung entstanden. Während längerer Zeit waren lockere Beziehungen und Analogien an anderen Beobachtungs- und Vorstellungsreihen ganz überwiegend die wesentlichen Gesichtspunkte für die Ordnung der unmittelbaren Versuchsergebnisse und für die Auswahl neu zu untersuchender Systeme. Der Erfolg in der Mannigfaltigkeit der Ergebnisse ist zugleich Rechtfertigung für den eingeschlagenen Forschungsweg.

Hedvall erwähnt ausdrücklich die Bedeutung neuerer Forschungen über den Mechanismus von Einzelvorgängen, verzichtet aber auf die Wiedergabe derartiger Gedankengänge im einzelnen. Nach dem Urteil von Hedvall kann der überwiegende Teil des experimentellen Materials über Reaktionsfähigkeit fester Stoffe gegenwärtig im Detail nicht beherrscht werden. Dieser Feststellung kann zugestimmt werden, da für einen großen Teil der bisherigen Versuche komplexe Bedingungen bestimmend sind. Die Vorbedingungen für das „reine Experiment" im Sinne von P. Lenard[1]) (= Experiment zur Erfassung von einfachen Grunderscheinungen unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Störeinflüssen) sind erst durch die theoretische Arbeit der letzten Jahre erkannt worden[2]). Die zugehörigen Experimentalarbeiten schreiten nur langsam voran. Weitgehende Erfolge sind zwar bereits erzielt worden, aber ausschließlich bei einfachen Reaktionstypen, während das besondere Interesse Hedvalls verwickelten Erscheinungen gilt.

Der Verzicht auf tiefergehende theoretische Leitgedanken sowie auf kritische Grundhaltung und auf zwangsläufige Gedankenführung ist im ganzen sehr weitgehend. Die Frage nach den geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren chemischer Reaktionen in ihrer allgemeinen Bedeutung wird an keiner Stelle des Buches behandelt. Es werden mehrfach Beispiele angeführt, wo Diffusionsvorgänge zeitbestimmend sind. Aber man vermißt den Hinweis, daß Keimbildung und Phasengrenzreaktionen unter Umständen ebenfalls zeitbestimmende Teilvorgänge sein können. In Zusammenhang mit Hedvalls eigenen Arbeiten wäre hierzu mancherlei zu sagen. Eine Stellungnahme wäre besonders erwünscht, um spezifisch Hedvallsche Forschungsergebnisse in die allgemeine Entwicklung richtig einordnen zu können.

Für weitergehende Fragen verweist Hedvall auf Originalarbeiten sowie auf das Buch von W. Jost, wo gerade die Aufgliederung komplexer Erscheinungen in Einzelvorgänge und die bildmäßige Erfassung atomarer Elementarvorgänge sowie die Ableitung quantitativ prüfbarer Schlußfolgerungen als Leitgedanken der Darstellung erscheinen.

---

[1]) P. Lenard, Deutsche Physik. Bd. I. München 1936. S. 5, 70f. [2]) Vgl. A. Jost, loc. cit., S. 220.

Durch die Veröffentlichungen von M. HARTMANN[1]) und von W. GERLACH[2]) ist uns letzthin besonders zum Bewußtsein gebracht worden, wie jede wissenschaftliche Entwicklung ein ständiges Wechselspiel zwischen Experiment und Theorie, zwischen gedanklicher Analyse und Synthese, zwischen Induktion und Deduktion bedeutet. Auf Grund der sehr verschiedenen persönlichen Veranlagung liefert der einzelne Forscher häufig nur Teilbeiträge der einen oder der anderen Richtung, die erst im Zusammenwirken sinngemäß zu einem Gesamtbild führen. Das vorliegende Buch von HEDVALL gibt gemäß Anlage und ausdrücklicher Zielsetzung kein Gesamtbild, sondern ist im wesentlichen Rechenschaftsbericht einer bestimmten Arbeitsrichtung mit ganz bewußter Hervorhebung unmittelbarer Versuchsergebnisse. In dieser Art ist das Buch von HEDVALL ein wichtiges historisches Dokument mit vielfachen Anregungen, sowohl für die technische Entwicklungsarbeit als auch für eine theoretisch orientierte Forschungsrichtung.

Carl Wagner.

A Commentary on the Scientific Writings of J. W. Gibbs. Herausgegeben von F. G. DONNAN und A. HAAS. New Haven: Yale University Press 1936. Bd. I: Thermodynamik, XXIII, 742 S. Bd. II: Theoretische Physik, XX, 605 S. Geb. $ 10.—.

Die Herausgabe eines „Kommentars" zu Büchern aus dem Bereich der Naturwissenschaften ist ein ungewöhnlicher Vorgang, im vorliegenden Falle jedoch bedingt durch die ungewöhnliche und lang nachwirkende Bedeutung der Arbeiten von J. W. GIBBS zur Thermodynamik und zur statistischen Mechanik. Auf Grund von Vorarbeiten seit dem Jahre 1927 ist der vorliegende Kommentar entstanden. Als Mitarbeiter für die einzelnen Beiträge zeichnen: D. H. ANDREWS, J. A. V. BUTLER, P. S. EPSTEIN, E. A. GUGGENHEIM, A. HAAS, H. S. HARNED, F. G. KEYES, E. A. MILNE, G. W. MOREY, L. PAGE, J. RICE, F. A. H. SCHREINEMAKERS, E. B. WILSON. Nach den Angaben des Vorworts soll das Studium der Originalarbeiten erleichtert und ergänzt werden, ohne ein Studium der Originalarbeiten[3]) unnötig zu machen.

Der 1. Band ist den thermodynamischen Arbeiten gewidmet. E. B. WILSON gibt einen Abriß des Ganges von GIBBS Vorlesungen (Stand um 1900). Über das allgemeine thermodynamische System berichtet J. A. V. BUTLER. Die folgenden Beiträge betreffen Teilgebiete: Gleichgewichtskriterien (E. A. MILNE), Membrangleichgewichte (E. A. GUGGENHEIM), Phasenregel und heterogene Gleichgewichte (G. W. MOREY sowie F. A. H. SCHREINEMAKERS), Wirkungen der Schwerkraft (D. H. ANDREWS), Ideale Gase (F. G. KEYES), Elastische Körper (J. RICE), Grenzflächen (J. RICE), Elektrochemische Ketten (H. S. HARNED).

Diese Beiträge enthalten zunächst einen Abriß über den grundsätzlichen Gedankengang von GIBBS, zum großen Teil aber auch Angaben über die Fortentwicklung der Theorie sowie Beispiele für die Verknüpfung mit der experimentellen Beobachtung. Ein vollständiger Bericht über die Fortentwicklung seit GIBBS ist naturgemäß nicht möglich; teilweise finden sich nur ganz knappe An-

[1]) M. HARTMANN, Naturwiss. **24** (1936) 705. Philosophie der Naturwissenschaften. Berlin 1937. [2]) W. GERLACH, Naturwiss. **24** (1936) 721. Z. angew. Ch. **50** (1937) 10. [3]) J. W. GIBBS, Collected Works. 2 Bände. 1. Aufl. New York und Bombay 1906. 2. Aufl. 1909.

gaben, besonders dort, wo die Theorie Allgemeingut geworden ist (z. B. Aktivität von Lösungen). Besonders eingehend ist der Beitrag von J. Rice über Grenzflächen; ein derartiger Beitrag erscheint für die weitere Forschung besonders wertvoll, da dieses Gebiet am wenigsten abgeschlossen ist.

Der 2. Band trägt die Überschrift: Theoretische Physik. In Ergänzung der Beiträge des 1. Bandes gibt A. Haas einen Überblick über die Leitgedanken der thermodynamischen Arbeiten. P. S. Epstein berichtet über Anwendungen der Gibbsschen Methoden auf Probleme der modernen Thermodynamik (vorzugsweise im Anschluß an den Nernstschen Wärmesatz). Nach kleineren Sonderabschnitten folgen Beiträge von A. Haas und P. S. Epstein zur statistischen Mechanik und deren Ausbau durch Einführung der Quantenbedingungen.

Entsprechend den Absichten von Herausgebern und Mitarbeitern erfüllt das vorliegende Werk bestens die doppelte Aufgabe: Ehrende Erinnerung an J. W. Gibbs und Förderung der gegenwärtigen und zukünftigen wissenschaftlichen Arbeit.

Carl Wagner.

E. Krause † und A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Berlin: Gebrüder Borntträger 1937. 926 S. 38 Abb. im Text. Geh. 55.20 RM., geb. 58.50 RM.

Das vorliegende Werk ist ein Teil der Lebensarbeit des viel zu früh verstorbenen Erich Krause, der an der neueren Ausgestaltung der Chemie der metallorganischen Verbindungen durch wichtige Entdeckungen (silberorganische Verbindungen, Bleitriaryle, Blei- und Zinndiaryle, Bor-aryl-alkalimetalle) und wertvolle systematische Arbeiten maßgeblich mitgewirkt hat. Krauses Schüler A. v. Grosse hat noch zu Lebzeiten seines Lehrers an dem Buche mitgearbeitet und dieses dann seit 1932 allein fertiggestellt.

Der Referent möchte das Buch als eine Kombination eines umfangreichen Lehrbuches und eines Handbuches der metallorganischen oder besser „elementorganischen" (Ausdruck der Verfasser) Verbindungen bezeichnen. Es ist ein wesentliches Ziel des Lehrbuches, eine Übersicht und einen Vergleich der organischen Verbindungen aller der Elemente zu bringen, die sich überhaupt direkt mit kohlenstoffhaltigen Resten verknüpfen lassen. Man findet somit neben ausführlichen Kapiteln über typische Organometalle auch kurze Schilderungen der Alkylverbindungen des Sauerstoffes, Schwefels, der Halogene, der organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod usw.

Dies ist sicherlich ein glücklicher Gedanke. Es wird — offenbar zum ersten Male — eine erschöpfende Systematik der „elementorganischen" Verbindungen auf der Grundlage des periodischen Systems durchgeführt, und es ergeben sich so zahlreiche Beziehungen, die bisher noch nicht allgemein und klar erkannt waren. Ein besonderes zusammenfassendes Kapitel über diesen Gegenstand erleichtert die Übersicht. Dabei fehlt es im Zusammenhang mit Lücken nicht an Anregungen über mögliche Weiterentwicklungen. Auch will es scheinen, daß die durch die Monographie jetzt vielen Fachgenossen in bequemer Weise vermittelte Bekanntschaft mit zahlreichen Substanzen von zum Teil sehr eigentümlichen Eigenschaften sich anregend auswirken wird in Richtung auf eine Verwendung bisher praktisch unbenutzter Organometalle zum mindesten für gewisse Zwecke der wissenschaft-

lichen Forschung. Der Zweck eines „Lehrbuches" wird daher sicherlich erreicht und es wird eine Lücke in unserer Spezialliteratur in glücklicher Weise ausgefüllt.

Kann somit auch der Fachmann auf dem Gebiete der metallorganischen Verbindungen aus dem Buche reiche Belehrung ziehen, so wird er das Werk als „Handbuch" doch nur mit einer gewissen Reserve benutzen können. Die Monographie verrät, was Vollständigkeit der Darstellung anbelangt, die besonderen Blickpunkte der Verfasser und damit die Arbeitsrichtung E. Krauses. Diese mehr subjektive Einstellung wird im Vorwort auch von A. v. Grosse näher begründet. Es soll aber ein Zweck des Buches sein ... „eine möglichst vollständige und übersichtliche Zusammenfassung aller bekannten metallorganischen Verbindungen zu geben", ... „unter Berücksichtigung der Literatur, soweit im Chemischen Zentralblatt bis zum 1. Januar 1936 referiert" ...

Ausdrücklich hiervon ausgenommen wurden nur die vier Elemente Magnesium, Quecksilber, Arsen und Antimon, bei denen ein übermäßig reiches experimentelles Material vorliegt und über die eine ziemlich umfangreiche Literatur an Spezialschriften bereits existiert. Diese Teile der Chemie der metallorganischen Verbindungen werden daher nur in Form von mehr oder weniger gedrängten Zusammenfassungen gebracht. Bei einer solchen — sicherlich zu billigenden — Art der Beschränkung wäre es wohl empfehlenswert, die Vollständigkeit wenigstens für den Zeitraum seit dem Erscheinen der letzten zusammenfassenden Darstellung anzustreben, was offensichtlich nicht geschehen ist.

Wieweit im übrigen die Absicht der Vollständigkeit erreicht worden ist, konnte der Referent aus eigner Sachkenntnis nur am Kapitel über die alkaliorganischen Verbindungen feststellen. Hier fallen eine ganze Reihe von Lücken und Unstimmigkeiten in der Darstellung gerade der neueren Ergebnisse auf, während die ältere Literatur — für die wir schon die ausgezeichnete Darstellung W. Schlenks im Bd. IV des „Houben-Weyl" besitzen — wohl ziemlich vollständig berücksichtigt ist. Um einige Beispiele zu nennen:

Die Rückbildung ungesättigter Substanzen aus ihren Metalladdukten durch Quecksilber (S. 79) ist nicht von Ziegler, sondern von Schlenk entdeckt worden. Bei der Besprechung der Zieglerschen Untersuchungen über die Butadienpolymerisation durch Alkalimetalle ist ein für die Anteile der in 1,2- und 1,4-addierten Butadiene früher hilfsweise zum Zwecke einer bestimmten theoretischen Überlegung eingeführtes bestimmtes Zahlenverhältnis als der Wirklichkeit entsprechend angeführt. Es fehlt die Besprechung der recht charakteristischen Reaktionen zwischen Pyridinen und Alkalialkylen, dementsprechend läßt das Buch auch die Erwähnung der Picolyl- und Chinaldyl-Alkaliverbindungen (Bergström, Ziegler) vermissen. Inden- und Fluorennatrium sind selbstverständlich trotz ihrer relativ leichten Darstellbarkeit sauerstoffempfindlich. Im Anschluß an die Besprechung der schon lange bekannten Natriumverbindung des Benzylcyanids wäre ein Hinweis auf die seit einigen Jahren bekannten Alkaliderivate sekundärer aliphatischer Nitrile angebracht gewesen. Es fehlt die Erwähnung des Furylkaliums (Gilman), man vermißt die Besprechung der überraschenden modernen Entdeckung, daß Natriumaryle auch in Substanz direkt aus Halogenarylen und Natrium zugänglich sind (Patentliteratur).

Solche im Text als störend empfundene Lücken sind nur teilweise durch Zitate in den Literaturzusammenstellungen ausgeglichen, die — was an sich sehr

begrüßenswert ist — den einzelnen Kapiteln außer den laufenden Zitaten beigegeben sind.

Der Referent möchte daher zum Ausdruck bringen, daß die Beschränkung in der Stoffauswahl sicher auch für den Abschnitt über alkaliorganische Verbindungen gilt, und er möchte hoffen, daß andere Fachgenossen die sie besonders angehenden Kapitel — mehr im Sinne der Absicht der Autoren — als lückenlosere Zusammenfassungen des betreffenden Wissensstoffes finden.

Mit dem Hinweis auf diese Mängel sei einer im Vorwort ausgesprochenen Bitte des einen Verfassers (A. v. Grosse) nachgekommen. Die kleinen Fehler und Lücken können den Wert der sonst recht geschickten Gesamtdarstellung nicht wesentlich mindern. Sie sind zudem aus der oben geschilderten Art der Entstehung des Werkes heraus verständlich, die gewisse Inhomogenitäten als unvermeidlich mit sich bringt.

Als besonders wertvoll sei noch die — wohl restlose — tabellarische Erfassung aller über metallorganische Verbindungen bekannter physikalischer Daten hervorgehoben. Ferner sind in dem Werk auch zahlreiche praktisch präparative Anweisungen sowie ein besonderer Abschnitt über die Handhabung luftempfindlicher Verbindungen zu finden. Damit sind viele wertvolle praktische Erfahrungen aus der Schule E. Krauses in dankenswerter Weise vor der Vergessenheit bewahrt und einem weiteren Kreise von Fachgenossen zugänglich gemacht worden.

K. Ziegler.

F. Ritter, Korrosions-Tabellen metallischer Werkstoffe, geordnet nach angreifenden Stoffen. Wien: J. Springer 1937. 192 S. Leinen 19.80 RM.

Es ist bisher üblich gewesen, bei der Erörterung der Korrosion und Korrosionsbeständigkeit vom metallischen Werkstoff auszugehen, der dem chemischen Angriff ausgesetzt ist. Das ist vom Standpunkt der zusammenhängenden Erörterung aus sicher zweckmäßig. Andererseits ist unverkennbar, daß diese Anordnung des Stoffes für den Chemiker, der Gefäßmaterialien für bestimmte Chemikalien braucht, unzweckmäßig ist. Denn diese Chemikalien werden normalerweise bei den entsprechenden Metallen behandelt, deren Verhalten beschrieben wird.

Die Tabellen von Ritter gehen umgekehrt vom Angriffsmittel aus, für das ein brauchbarer metallischer Werkstoff gesucht wird. Die Zusammenstellung ist bewußt unsystematisch, die Angriffsmittel sind alphabetisch angeordnet, und einem jeden Angriffsmittel sind die verschiedensten metallischen Werkstoffe zugeordnet, wie sie gerade in Frage kommen. Es handelt sich also um ein ausgesprochenes Rezeptbuch.

In diesem kann nun der Chemiker sehr schnell und bequem die ihn interessierenden Angaben finden. In der Einleitung ist eine Zusammenstellung der Werkstoffe gegeben, auf die der Leser zurückgreifen kann. Zahlreiche Schrifttumsnachweise ermöglichen das tiefere Eindringen in das Problem. Ein solches wird, wie der Verfasser selbst betont, in der Regel in jedem praktischen Falle notwendig sein. Auch die im Schrifttum vorhandenen Angaben über Korrosionsbeständigkeit sind vielfach wenig genau und zuverlässig, in der Regel schon aus dem Grunde, daß nicht genügend Einzelheiten über die Eigenart der geprüften Verwendung angegeben werden. Um so mehr wird ein kurzer Hinweis in einer Tabelle, daß

ein bestimmter Werkstoff „brauchbar" oder „beschränkt brauchbar" sei, eine weitere Nachprüfung, sei es in der Literatur, sei es im eigenen Experiment, erfordern.

Die Tabellen von RITTER haben also den Zweck, die erste Orientierung zu vermitteln und den Weg zur weiteren Nachprüfung zu erleichtern. Diesen wichtigen Zweck erreichen sie vollständig. Es ist nicht zu bezweifeln, daß sie ein wichtiges Hilfsmittel in den Händen des Chemikers sein werden. *G. Masing.*

Burkhardt, A., Technologie der Zinklegierungen. 256 Seiten mit 413 Abbildungen. Berlin: J. Springer 1937. Geh. 30.— RM., geb. 31.50 RM.

Das Buch bildet den Anfang einer Monographiensammlung über reine und angewandte Metallkunde, deren Herausgabe W. KÖSTER übernommen hat. In einer Zeit, in der Werkstofffragen mehr denn je Bedeutung zukommt, wird die angestrebte Sammlung zerstreut liegenden Kenntnis- und Erfahrungsmaterials zweifellos dankbar begrüßt werden.

Einen sehr erfreulichen Auftakt der Reihe bildet der vorliegende, im ganzen vorzügliche erste Band über die in unserem Metallhaushalt eine sehr beachtliche Rolle spielenden Zinklegierungen. BURKHARDT, seit Jahren inmitten der wissenschaftlichen und technischen Entwicklung dieses Gebietes stehend, war der gegebene Verfasser. Einleitend werden auf etwa 70 Seiten die Metallographie und die mechanischen Eigenschaften der wichtigsten 2- und 3-Stofflegierungen sowie der technisch benutzten Legierungen gebracht; hieran schließt sich auf etwa 170 Seiten eine Darstellung der Formgebung durch die verschiedenen Arten des Gießens, durch spanlose und spanabhebende Bearbeitung. Den Abschluß bildet eine Reihe von Zahlentafeln, in denen die wichtigsten Eigenschaften der Legierungen nochmals zusammengestellt sind.

Die Entwicklung hochwertiger Zinklegierungen, deren wesentliche Voraussetzung die Schaffung reinsten Ausgangsmaterials war, steht vielfach noch in den Anfängen. Es ist somit nur selbstverständlich, daß in einer zusammenfassenden Darstellung von heute gar manches keinen Ewigkeitswert beanspruchen kann. Wenig behandelt sind die Texturen verformten Materials (die Fig. 330 bis 333 zur Erläuterung der Walztextur sind irrig beschriftet; außerdem ist die Projektionsebene nicht, wie in deutschen Arbeiten üblich, die Walzebene). Gar nicht erwähnt ist die immerhin in manchen Fällen sehr ausgeprägte Anisotropie physikalischer Eigenschaften. Das alles ändert nichts an der Tatsache, daß das BURKHARDTsche Buch als ausführlichste und beste Zusammenfassung unserer Kenntnisse über Zinklegierungen allen auf diesem Gebiet Tätigen ein unentbehrlicher Führer sein wird. *E. Schmid.*

Otto Brunck, Quantitative Analyse. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff. VIII, 223 S. 8 Abb. im Text. Geb. 9.— RM.

Ein Lehrbuch der Gewichtsanalyse, geschrieben im Geiste CLEMENS WINKLERS von O. BRUNCK nach Abschluß seiner amtlichen Tätigkeit. Strenge Auswahl der Verfahren und Verzicht auf elementare Einzelheiten, technische Methoden sowie unnötige Formulierungen ermöglichten eine vorteilhafte Raumbeschränkung, die auch dem Preis zugute kam.

Das Buch mag manchem, der über die moderne Bereicherung der Gravimetrie, insbesondere durch die immer allgemeinere Einführung organischer bzw. komplexer Spezialreagenzien, orientiert ist, zu konservativ erscheinen, da die klassischen

Methoden sehr entschieden bevorzugt werden. Er wird aber entschädigt durch die Fülle gediegenster persönlicher Erfahrung des Verfassers, die sich überall bemerkbar macht und die für die Zuverlässigkeit der angeführten Arbeitsvorschriften bürgt. Manche der speziellen Freiberger Arbeitsweisen verdienen besondere Beachtung und die Leser dieser Zeitschrift dürfte der Hinweis sicher interessieren, daß die für die Elektroanalyse so unentbehrliche Drahtnetzelektrode Cl. Winklers auf Grund der Beobachtungen und Anregungen O. Bruncks entwickelt wurde.

Das Buch will und kann auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen. Vielleicht ist es aber doch möglich, in einer Neuauflage u. a. im Absatz betr. Auswertung der Analysenergebnisse kurz den Atomquotienten und seine Verwendung zu erwähnen, und im Kapitel betr. Lösen und Aufschließen auch den Kalkaufschluß, der zwar späterhin empfohlen, aber nicht näher erläutert wird, zu bringen.

Das Buch findet sicher Anklang und wird den beabsichtigten Zweck erfüllen.

Fr. Hein.

Manchot, W., Anorganisch-chemisches Praktikum für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1935. VIII, 103 Seiten mit 15 Abb. Steif kart. 4.30 RM.

Diese Anleitung zur Ausführung von Versuchen soll kein Lehrbuch sein, stellt vielmehr in gewissem Sinne die praktische Ergänzung zur grundlegenden anorganischen Vorlesung dar. Daher ist die Anordnung so getroffen, daß in erster Linie die experimentellen Fertigkeiten durch Fortschreiten von einfachen zu komplizierteren Versuchen entwickelt werden. Die Auswahl erstreckt sich sowohl auf Vorlesungsversuche wie auf die wichtigsten analytischen Reaktionen, wobei aus didaktischen Gründen die Schwermetalle vor den Alkali- und Erdalkalimetallen behandelt werden.

Bewußt werden theoretische Ausführungen nur sparsam gebracht und dafür mit Recht auf Vorlesung und Lehrbücher hingewiesen.

Das Büchlein läßt die große und langjährige Erfahrung des Verfassers erkennen und reiht sich demgemäß sehr empfehlenswert anderen Anleitungen gleicher Art an.

Fr. Hein.

Fr. Bošnjaković, Technische Thermodynamik. II. Teil. 1. Aufl. Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen, herausgegeben von H. Pfützner unter Mitwirkung von A. Nägel und W. Pauer. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1937. 290 S. 243 Abb., dazu eine Aufgabensammlung von 24 S. und eine Mappe mit 7 Diagrammtafeln. Geh. 18.— RM., geb. 19.— RM.

Der Verfasser hat auch in dem zweiten Teilband seines Buches ein ganz prächtiges Unterrichts- und Nachschlagewerk geschaffen, das sowohl für den Ingenieur als auch für den technisch eingestellten Chemiker und Physiko-Chemiker von größtem Interesse sein dürfte.

Nach einem knappen, aber nichtsdestoweniger präzisen Kapitel über die Gasverflüssigung werden in den folgenden Kapiteln die Zwei-Stoffsysteme von einem einheitlichen Standpunkt aus behandelt. Es wird das Verhalten von Wasserdampf—Luft-Gemischen an Hand des Mollierschen $i-x$-Diagramms erörtert und auf die verschiedensten Möglichkeiten bei technischen Verdunstungs- und Trocknungsprozessen eingegangen. Dann folgt eine Darstellung der allgemeinen

thermodynamischen Eigenschaften von Zwei-Stoffsystemen einerseits auf Grund der $p-\xi$- und der $t-\xi$-Diagramme (wobei z. B. die Erscheinung der retrograden Kondensation dem Leser in wirklich eleganter Weise verständlich gemacht wird), andererseits auf Grund der $i-\xi$- und $s-\xi$-Diagramme. Wie gerade durch die letzteren die Behandlung der verschiedensten technischen Prozesse vereinfacht wird, sieht der Leser dann in den folgenden Kapiteln, wo unter anderem auf die Destillation, auf die Rectifikation verflüssigter Gase, auf die Absorptionskältemaschine eingegangen wird. In allen Fällen wird die Energiebilanz klar dargestellt, und in eindrucksvoller Weise wird immer wieder betont, daß es stets die leider meist unvermeidbaren „Irreversibilitäten" sind, die den Wirkungsgrad einer Anlage verschlechtern. Es folgen dann weiterhin Kapitel über die Arbeitsleistung von Zwei-Stoffgemischen, wobei auf die Mischdampfkraftmaschine und auf das Dampfstrahlgebläse eingegangen wird. Die letzten drei Kapitel des Bandes, die sich mit der Verbrennung und Vergasung, mit den chemischen Gleichgewichten und dem Nernstschen Wärmesatz beschäftigen, sind allerdings sehr kurz ausgefallen, und der geschulte Physiko-Chemiker wird zweifellos sagen: zu kurz. Das ist sicher ein Mangel, obwohl sich der Referent natürlich durchaus bewußt ist, daß sich typisch chemische Prozesse grundsätzlich nicht in der gleichen Weise behandeln lassen werden mit den einfachen $i-\xi$- und $s-\xi$-Diagrammen, wie es bei rein physikalischen Veränderungen von Zwei-Stoffgemischen möglich ist. Wie weit und wie praktisch man allerdings bei diesen mit solchen Diagrammen kommen kann, davon kann sich der Leser in dem Buche unterrichten, und er kann ferner an einer reizvollen Aufgabensammlung (mit Lösungen) stets feststellen, ob er das Gelesene auch vollständig verdaut hat. Das Buch wird in wertvoller Weise ergänzt durch eine besondere Mappe mit Wärmediagrammen ($i-\xi$- und $s-\xi$-Diagrammen) für Wasserdampf—Luft-Gemische, Wasser—Ammoniak-Gemische, Aethanol—Wasser-Gemische und Stickstoff—Sauerstoff-Gemische. Die einzelnen Diagramme besitzen eine Größe von etwa 75 : 60 cm².

Zusammenfassend kann man wohl sagen, daß das Buch ausgezeichnet ist für den Ingenieur und für den technisch interessierten Chemiker. Es eignet sich wegen seiner klaren und knappen Darstellungsweise sehr gut zum Selbststudium und zur Wiederauffrischung einstiger entschwundener Kenntnisse.

G. Damköhler.

H. Kallmann, Einführung in die Kernphysik. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1938. 216 S. Mit 14 Abb. und 11 Tabellen im Text. Brosch. 12.— RM., geb. 14.40 RM.

Das vorliegende Buch stellt sich die Aufgabe, einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der Kernphysik zu geben, wie sie etwa bis Anfang 1937 vorliegen. Dabei wird versucht, dem Leser nicht nur den Stand der experimentellen Forschung darzulegen, sondern ihn auch mit den theoretischen Überlegungen vertraut zu machen, soweit sie bisher einigermaßen erfolgreich waren. Die Übersicht über die experimentellen Tatsachen, bei denen auch alle wichtigen Resultate der natürlichen Radioaktivität berücksichtigt sind, wird durch mehrere zusammenfassende Tabellen in sehr dankenswerter Weise unterstützt. Die theoretischen Darlegungen sind ohne komplizierte Berechnungen durchgeführt und so gegeben, daß der Experimentalphysiker die ihn interessierenden Probleme leicht herauslesen kann. Das Buch

ist daher wirklich geeignet, den auf dem Gebiet experimentell arbeitenden Forscher über die laufenden Ergebnisse und Fragen zu informieren. Leider sind sowohl im Text als auch in den Tabellen mehrere sinnstörende Druckfehler vorhanden. z. B. S. 49 ist das mechanische Moment des Neutrons mit $\frac{1}{2}h\pi/2$ angegeben, oder in der Isotopentabelle das Isotop Indium 115 mit 75·5% Häufigkeit statt 95·5%. Diese Mängel könnten bei einer Neuauflage natürlich leicht vermieden werden.

Meitner.

G. Bailleul, W. Herbert und E. Reisemann, Aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie. 2. umgearbeitete und erweiterte Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke 1937. 114 S. 38 Abb. im Text. Geh. 8.— RM., geb. 9.20 RM.

Die Beliebtheit, deren sich die Adsorption als technisches Hilfsmittel mehr und mehr erfreut, wird durch die Tatsache beleuchtet, daß diese Monographie nun schon in zweiter Auflage erschienen ist. Die Bedeutung des Buches liegt darin, daß es aus der Praxis für die Praxis geschrieben ist. Die Theorie der Adsorption wird deshalb nur kurz behandelt, aber alles, was zum Verständnis der Wirkungsweise nicht nur der Adsorptionskohlen selber, sondern auch des Aktivierungsvorganges erforderlich ist, wird klar auseinandergesetzt. Recht eingehend ist die Besprechung der technischen Verfahren, wobei sich die Einteilung in die Gewinnung von Dämpfen und die Adsorption aus Flüssigkeiten zu Reinigungszwecken von selber ergibt. Neu aufgenommen wurde die Anwendung des BAYER-Verfahrens bei der Gewinnung synthetischer Kohlenwasserstoffe und von Benzol und Gasol aus Leucht- und Kokereigasen. Da das Buch die aktiven Kohlen behandelt, sind auch nur deren Anwendungsgebiete besprochen. Ein Vergleich mit Kieselgel findet sich aber doch einmal bei der Besprechung der Benzoladsorption aus feuchter Luft. Derartige Einzelvergleiche bergen aber die Gefahr in sich, daß ein so wichtiges Adsorptionsmittel wie Kieselgel dem Leser als minderwertig erscheint, wenn er nicht schon weiß, daß für Kieselgel gerade andere Anwendungsgebiete von Bedeutung sind, auf denen es sich der Aktivkohle gegenüber als überlegen erweist.

A. Magnus.

G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart: Enke 1937. N. F. Heft 37. 308 S. 36 Abb. und 28 Tabellen im Text. Geh. 22.— RM., geb. 23.80 RM.

Darin, daß es nicht möglich war, mit Hilfe der formalen Thermodynamik etwas über den Vorgang der chemischen Valenzabsättigung auszusagen, sehen wir heute die Ursachen dafür, daß es möglich war, daß die theoretische Chemie lange Zeit nur Teilgebiete der chemischen Wissenschaft in geschlossener Form behandeln konnte. Seit WERNER den Begriff der chemischen Valenz erweitert und vertieft hat, drängte die Lage immer mehr dahin, daß Versuche unternommen werden mußten, in einer einheitlichen, alle Bereiche des chemischen Geschehens umfassenden theoretischen Chemie neben den in der thermodynamischen Behandlung chemischer Fragen bewährten Begriff der Energie einen ähnlich leistungsfähigen Begriff der Valenz zu setzen. Hatte WERNERS Arbeit hier schon von der einfachen Wertigkeitszahl einer primitiven Stöchiometrie zu weiterer Fassung gedrängt, so blieb gerade durch das Anwachsen der Chemie der „Nebenvalenzverbindungen" der Zwiespalt des gebräuchlichen Valenzbegriffes nur noch fühlbarer und erst die

Entwicklung der letzten Jahre läßt den Weg deutlich werden, der hier zu einer einheitlichen Grundlegung führen wird. Ein Meilenstein an diesem Weg ist ohne Zweifel die Schrift von Briegleb, die in klarer Erkenntnis der geschilderten Lage den Versuch unternimmt, all das neue Material, das sich im vergangenen Jahrzehnt über Restvalenzbetätigung angesammelt hat, soweit das nur möglich ist, zu sammeln, zu sichten und zu ordnen. Dieser Versuch ist Briegleb in allerbester Weise gelungen und es kann kein Zweifel bestehen, daß das Briegleb'sche Buch nicht nur dadurch, daß es aufzeigt, was bereits geleistet ist, sondern auch dadurch, daß es erkennen läßt, wie lückenhaft oft noch unsere Empirie ist, der weiteren Entwicklung der gesamten theoretischen Chemie zu größtem Nutzen gereichen wird. So ist zu wünschen, daß dieses Buch nicht nur in die Hände der Wissenschafter, sondern vor allem auch in die Hände aller fortgeschrittenen Studenten der Chemie und Physik kommen möge.

Auf Einzelheiten einzugehen, ist bei der Fülle des Gebrachten kaum möglich. Nur eines möchte ich — und darin weiß ich mich mit Briegleb einig — betonen: Wenn erst unsere Kenntnis von der Betätigung der „Zwischenmolekularen Kräfte" noch besser sein wird, dann wird man auch in der Nomenklatur noch sauberer scheiden können, als das heute möglich ist. Insbesondere wird es erforderlich sein, die Begriffe Haupt-, Neben- und Restvalenz schärfer zu scheiden und inniger zu verbinden.

Daß chemisch-technische Probleme in das Buch mit einbezogen wurden, darf heute noch als ein besonderes Verdienst gelten. Wenn aber die Dinge erst einmal stärker in das Bewußtsein der praktischen Chemiker eingegangen sein werden, dann wird — so hoffen wir — ein derartiger Versuch, weil er den Rahmen eines solchen Buches sprengen würde, nicht mehr möglich und nicht mehr nötig sein. Daß das aber bald geschehe, dazu kann das Briegleb'sche Buch beitragen; es könnte es noch mehr, wenn der Preis etwas erträglicher wäre. *K. L. Wolf.*

H. Biltz, Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. 21. Aufl., neu bearbeitet von Wilhelm Klemm und Werner Fischer. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1937. VI und 172 S. Mit 24 Figuren und 1 Tafel im Text. Leinen 5.80 RM.

Heinrich Biltz war wohl einer der ersten, die es für richtig erkannten, das anorganische Praktikum nicht mit der qualitativen Analyse, sondern mit allgemeinen und anorganischen Einführungsversuchen beginnen zu lassen. Von diesem Gesichtspunkt aus schrieb er vor 40 Jahren seine „Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie". Das Büchlein hat viele Auflagen erlebt und damit seine Daseinsberechtigung erwiesen. In der Folgezeit ist eine ganze Anzahl ähnlich gearteter Einführungen erschienen; fast durchweg ist man in den deutschen Laboratorien dazu übergegangen, den analytischen Arbeiten Experimente vorausgehen zu lassen, die die allgemeinen und anorganischen Kenntnisse, wie sie die große Experimentalvorlesung vermittelt, dem Praktikanten durch eigne Anschauung näherbringen. An der Fruchtbarkeit einer solchen Unterrichtsmethode dürfte heute kein Zweifel mehr sein. Es ist deshalb dankbar zu begrüßen, daß W. Klemm und W. Fischer eine Neubearbeitung des „Biltz" vorgenommen und unter Belassung des Gesamtcharakters des Buches seinen Inhalt den modernen Anforderungen entsprechend verändert und erweitert haben. Dies bezieht sich ganz besonders auf die theoretischen Abschnitte. Hier wird in knapper, aber außerordentlich klarer Form dem

Praktikanten erläutert, was an allgemeinen Gesetzen aus den Versuchen abzuleiten ist. Dadurch, daß das Buch nicht zur Kategorie der „Fragezeichenpraktika" gehört, bietet es dem Anfänger sehr viel mehr als jene auf alle Erklärungen verzichtenden Einführungen. Es fördert das Lernen und erleichtert das Lehren. Bei der Neubearbeitung wurde in sehr glücklicher Weise das periodische System „das leitende Prinzip alles Lernens und Forschens" zur Grundlage der Einteilung gemacht. Wenn damit auch die Einteilung nach analytischen Gesichtspunkten fallen gelassen wurde, so enthält die Einführung doch alle wesentlichen analytischen Reaktionen der Kationen und Anionen. Da es somit auch ein qualitativ-analytischer Leitfaden ist, wäre es nach Ansicht des Referenten zu wünschen, daß die Autoren in der nächsten Auflage die analytischen Trennungsgänge mit hineinnehmen und so ihr Werk abrunden würden. Dem Studierenden bliebe es dann erspart, ein neues qualitativ-analytisches Lehrbuch zu beschaffen; er würde so ein anorganisches Praktikum in die Hand bekommen, das ihn praktisch und theoretisch bis zum Beginn der quantitativen Arbeiten leitet.

Dieser Wunsch des Referenten ändert nichts an dem uneingeschränkten Lobe, das er dem ausgezeichneten Werk der beiden Autoren zu spenden hat. Die Einführung von Biltz wird sich in ihrer neuen Gestalt zu den alten sicherlich viele neue Freunde hinzu erwerben und viel zur Förderung unseres Anfängerunterrichts beitragen. *R. Schwarz.*

T. R. Hilditch und C. C. Hall, Catalytic Processes in Applied Chemistry. 2nd edition. (Bd. 2 der „Monographien über angewandte Chemie", herausgegeben von E. H. Tripp). London: Chapman & Hall 1937. XXII und 478 S. Leinen 25.— sh.

Das schwierige Unterfangen, ein knappes Buch über die Katalyse in der angewandten Chemie zu schreiben, das weder nur ein theoretisches Lehrbuch der Katalyse noch eine öde Verfahrenssammlung ist, ist hier in mustergültiger Weise ausgeführt worden. Das Werk von Hilditch und Hall, von der ersten englischen Auflage und ihrer deutschen Übersetzung her noch in bester Erinnerung, stellt in der neuen Auflage erst recht ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für Unterricht und Studium wie für die Information des Technikers dar. Mit einem Mehrumfang von nur 100 Seiten haben die Verfasser das Werk auf die Höhe der Zeit gebracht, und auch die neuesten Fortschritte, etwa bei den Fetten und Ölen, der Kohlehydrierung und den Lösungsmitteln, oder die Vanadinsäurekatalyse der Schwefelsäure, haben ihren Platz gefunden.

Die Einteilung ist die in ein grundlegendes theoretisches Kapitel und je eines über heterogene Katalyse, Enzymkatalyse und homogene Flüssigkeitskatalyse. Die theoretischen Gesichtspunkte werden für die heterogene Katalyse in durchaus moderner und einwandfreier Form zusammengefaßt, für die Enzymkatalyse entsprechend ihrer geringeren, wenn auch nach Ansicht der Verfasser stark ausbaufähigen Verbreitung kürzer, für die Flüssigkeitskatalyse vielleicht etwas allzu summarisch. In dem ansprechenden geschichtlichen Teil vermißten wir den Namen Döbereiner.

Es ist lobend hervorzuheben, daß die oben gegebene Einteilung nie zum starren Schematismus wird, wo die praktische Zusammengehörigkeit der Dinge ein Abweichen erfordert: So finden wir bei der Kontaktschwefelsäure auch das Bleikammerverfahren, bei der Wasserstoffgewinnung sogar unkatalytische Verfahren, bei der heterogenen Ammoniaksynthese auch die enzymatische aus Harnstoff.

Die Grundsätze der Anlage sind eben die, die Verfahren so darzustellen, daß bei jedem seine chemische und physikalische Grundlage, seine wirtschaftlichen und Rohstoff-Bedingungen, seine Katalysatoren, seine wirklich bewährten Ausführungsformen und auch gleich die Weiterverarbeitung seiner Produkte ersichtlich sind, die technischen Zusammenhänge also neben den physikochemischen gewahrt bleiben. Die gesamte Stoffverteilung entspricht ebenfalls der wirklichen Gewichtsverteilung in der Praxis, der Schwerpunkt liegt demnach bei der heterogenen Katalyse.

Auf eine Beschreibung oder Abbildung von Apparaturen wurde verzichtet und so eine Belastung durch aus dem Rahmen fallende Dinge vermieden. Deutsche Leser hätten vielleicht eine ausführlichere Behandlung einiger im Vordergrund unseres Interesses stehender Gebiete gewünscht, wie der Kohlehydrierung, der Holzverzuckerung oder der Kautschuksynthese. Doch kann dies kein Tadel sein. Das Buch kann jedem und in jeder Beziehung als eine wohl abgewogene und klar geschriebene moderne Darstellung der technischen Katalyse vom Standpunkt des normal ausgebildeten Chemikers wärmstens empfohlen werden! *G.-M. Schwab.*

H. Dingler, Die Methode der Physik. München: Ernst Reinhardt 1938. 424 S. 8°. Brosch. 11.— RM., Leinen 13.— RM.

Unter den vielen, die sich mit Physik befassen, gibt es sehr verschiedene Naturen. Zwei Extreme treten charakteristisch hervor, auf der einen Seite der „naive" Forscher, auf der anderen der „kritische" Betrachter. Der eine sagt: Ich will! Ich wage die Gefahr des Mißerfolges, der Arbeits- und Zeitverschwendung! Ich suche als Erfolg die Freude an der mich befriedigenden Beantwortung einer selbst gestellten Frage! Der andere sagt: Du sollst! Du darfst nicht! Er verlangt Beweise, Sicherheit um jeden Preis. Sein Ziel ist, Recht zu haben und allein Recht zu behalten.

Zwischen diesen Extremen liegen viele Zwischenformen. Jede hat ihre Daseinsberechtigung trotz der Verschiedenheit ihrer Ideale. Aber wir stehen ihnen nicht mit der gleichen Sympathie gegenüber. Das vorliegende Buch vertritt das zweite Extrem in reinster Form. Es formuliert, diskutiert, kritisiert, dekretiert und beweist „messerscharf, daß nicht sein kann, was nicht sein darf".

Der Verfasser verwendet oft das Bild einer kämpfenden Front, die der Wissenschaft neues Land erobert. Man ist versucht es fortzuspinnen und auch ihm eine Rolle zuzuweisen, vielleicht die eines Diplomaten, der auf einen Waffenstillstand warten muß, ehe er zur Geltung kommen kann. Bis dahin freilich sind uns die Erzählungen und Gedanken von Frontsoldaten, wie die „unglücklich geliebte" Philosophie eines Planck, Heisenberg, Eddington u. a. interessanter als Pläne zur Verwaltung des Eroberten und des noch zu Erobernden, wie es auch sein mag.

Es sei gestattet an ein Wort von Klopstock zu erinnern, der in einem ähnlichen Fall, wenn auch etwas derb, so doch treffend seine Ansicht so aussprach:

„Laß du dich kein Regulbuch irren, wie dick es auch sei und was die Vorrede auch davon bemelde, daß ohne solchen Wegweiser keiner, der da dichtet, könne auch nur einen sicheren Schritt tun. Willst du dich nach getaner Arbeit erholen und erlustigen, so nimm der dicken Regulbücher eins zur Hand und lauf hie und da die Narrenteidungen durch, die du vor dir findest."

Die forschende Physik tut gut daran, ihren Weg unbekümmert weiterzugehen, ohne sich Vorschriften machen zu lassen. *E. Madelung.*

Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung — Agfa. Leipzig: S. Hirzel 1937. Bd. V. Mit 8 Tafeln, 1 Faksimile und 153 Abb. Geh. 15.— RM.

In der Reihe der gesammelten Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Agfa liegt jetzt der V. Band vor. Er steht im Zeichen der Farbenphotographie, wie nach dem Herausbringen des neuen Agfa-Color-Verfahrens zu erwarten war. Entwicklungsgang und Technik des neuen Verfahrens werden von den Erfindern bzw. Bearbeitern, Gustav Wilmanns und Wilhelm Schneider, in der Arbeit „Agfacolor-Neu" in sehr anschaulicher Weise mit Hilfe einer Farbentafel dargestellt. Um diese Arbeit gruppieren sich weitere Aufsätze, welche einzelnen Sondergebieten der Farbenphotographie gewidmet sind. So „Messung der Gradation von Farbenfilmen" von G. Heymer und D. Sundhoff, „Reproduktion nach Kleinbildfilmen auf Agfacolor-Neu" von G. v. Kujawa und „Psychologische Bemerkungen zur Farbenphotographie" von F. Weil. „Der Stand der Farbenphotographie" wird von J. Eggert und G. Heymer erschöpfend charakterisiert. — Ein weiteres Problem, welches heute im Mittelpunkt der photographischen Technik steht, ist die Verbesserung der Körnigkeit bzw. des Auflösungsvermögens der photographischen Schichten, wie sie durch die in letzter Zeit erfolgte Verbreitung der Kleinbildphotographie gefordert wird. Mit diesen Fragen befassen sich die Aufsätze: „Feinkörnigkeit und Vergrößern" von A. Schilling und „Untersuchungen an Feinkornentwicklern. Neue Anwendungen des lichtelektrischen Granulometers" von A. Schilling und H. Dehio. — Über die „Fortschritte auf dem Gebiet der Sensibilisation im Infrarot" berichten W. Dieterle und O. Riester. — Einen Beitrag zur Erforschung des latenten Bildes liefert H. Arens mit der Arbeit „Über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das latente Bild". — Schließlich sollen noch neben einer Anzahl von Arbeiten aus den verschiedensten Gebieten der photographischen Technik, die hier nicht alle genannt werden können, eine Reihe von Themen aus der Röntgenphotographie erwähnt werden: „Eine röntgenographische Verfolgung von Vererbungsvorgängen" von G. Rodenacker, „Moderne Dunkelkammerbeleuchtung für Röntgenarbeiten" von F. Luft, „Ein Gerät zur Messung der Strahlenqualität und der photographisch wirksamen Dosis in der Röntgenphotographie mit Hilfe von Photoelementen" von R. Herz, „Prüftafeln für die Röntgenstereoskopie" von F. Luft, „Die Photographie in der Medizin" von J. Eggert und „Die Photographie und Röntgenphotographie im Dienste der paläontologischen Forschung (Geiseltalfunde)" von J. Eggert, A. Fröhlich und F. Luft. — Den Anfang des Bandes bildet eine Begrüßung von Momme Andresen, dem Entdecker der modernen Rapidentwickler, zu seinem 80. Geburtstage. — Druck und Ausstattung des Bandes sind von der gewohnten Güte, und schon allein die Vielseitigkeit des Inhaltes — von dessen Gediegenheit ganz abgesehen — machen ihn unentbehrlich für jeden, der irgendwie mit der wissenschaftlichen Photographie in Berührung kommt. *Meidinger.*

C. Walther, Motortreibmittel. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 41.) Dresden: Theodor Steinkopff. VIII, 108 S. 19 Abb. im Text. Oktav. Brosch. 6.— RM., Ganzleinen 7.— RM.

Dem Ziel der Sammlung entsprechend bezweckt das Büchlein hauptsächlich, eine Zusammenstellung des auf dem Treibstoffgebiet Erreichten für den Techniker

zu geben. Bei der stürmischen Entwicklung der Treibstoffwirtschaft in den letzten ein bis zwei Jahrzehnten wird man naturgemäß keine vollständige Erfassung aller damit zusammenhängenden Fragen und insbesondere keine detaillierte kritische Behandlung der Probleme erwarten dürfen.

Auf eine Einleitung über Treibstoff und Motor (in der leider im wesentlichen nur der Stand von vor etwa 5 Jahren berücksichtigt ist) folgt ein Kapitel über Destillation, in dem auch die Kohleschwelverfahren besprochen werden. Das nächste Kapitel über Flüssige Treibstoffe aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen behandelt unter anderem die verschiedenen Polymerisationsverfahren, die ja immer größere Bedeutung gewinnen. Es schließen sich Kapitel über Spalten, über Hydrierung, und, nahezu die Hälfte des Buches einnehmend, über Raffination an; den Schluß bildet ein kurzes Kapitel über gasförmige Treibstoffe.

Da die Besprechung technischer Verfahren zu einem großen Teil im Referieren von Patentschriften bestehen muß, ist es für den Leser nicht immer leicht, den Wert der einzelnen Verfahren zu beurteilen und zu erkennen, was wirklich ausgeführt wird und was lediglich Vorschlag geblieben ist; das ist ein Übelstand, der bei allen ähnlichen Darstellungen wohl sehr schwer zu vermeiden ist.

Auf einige Einzelheiten, die dem Referenten aufgefallen sind, sei hier hingewiesen. S. 9: Der bei Klopfmessungen benutzte Bezugstoff ist iso-Octan (2,2,4-Trimethylpentan); die Angabe, um welches Octan es sich handelt, wäre in Anbetracht der extremen Unterschiede im Verhalten der Isomeren nötig gewesen. Bei der Besprechung der Hydrierverfahren begegnet man (S. 45) der Angabe, die Hydriergase sollen „bei einer oberhalb 50 m/s möglichst in der Nähe der Schallgeschwindigkeit liegenden Strömungsgeschwindigkeit so weit erhitzt werden (z. B. auf 1000°), daß der Wasserstoff in atomarer Form einwirkt". Diese, etwas mystische Aussage klärt sich, wie Referent feststellte, dahin, daß mehrere Ansprüche des genannten Patents durcheinandergeworfen worden sind. Wenn auch manche Gebiete etwas zu kurz kommen (Dieseltreibstoffe und Isooctan suchte Referent unter anderem vergeblich im Register), so wird das Buch im ganzen doch einem Bedürfnis entgegenkommen. *Jost.*

H. Rupp, Die Leuchtmassen und ihre Verwendung. Eine Einführung in Fluorescenz und Phosphorescenz der festen Körper. Berlin: Gebrüder Borntraeger 1937. VI, 163 S. 33 Abb. und 2 Tafeln. Geh. 8.— RM.

Neue Aufgaben der Technik haben es notwendig gemacht, auch die Leuchtmassen, welche man früher mehr als Curiosa empfunden hat, weiter zu entwickeln und zu ihrer Lösung heranzuziehen. So wird diese Gruppe von Stoffen wichtig für technische Kreise, welche sich mit ihnen früher nicht abzugeben hatten, z. B. für alle, welche sich mit der Verwendung der Röntgenstrahlen in Medizin und Materialprüfung, der Entwicklung des Fernsehens und der Erhöhung der Lichtausbeute in der Beleuchtungstechnik beschäftigen.

Dadurch ist für sie das Bedürfnis nach einer Orientierungsquelle entstanden, welche schnell und zuverlässig über alles wesentliche aus Chemie, Physik und Technik der Leuchtmassen unterrichtet. Das vorliegende kleine Buch von Frau Dr. Henriette Rupp füllt die vorhandene Lücke aus.

Aus ihm erfährt man von der Herstellung der Leuchtmassen und ihren Eigenschaften, ihrer Erregung und von den verschiedenen Arten auf sie anzusprechen, von den Energieausbeuten und den Faktoren, welche die Wirksamkeit der Phosphore zerstören oder herabsetzen.

Ein spezieller Teil zählt alle wesentlichen Stoffe, die reinen wie die durch Fremdstoffe aktivierten, die anorganischen und organischen, auf und schildert ihre Besonderheiten.

Ein umfangreiches Kapitel macht mit ihren Anwendungen bekannt und gibt praktische Winke für die zweckmäßigste Präparation der Massen für die verschiedenen Zwecke. Den Physikochemiker werden insbesondere die Ausführungen über die Leuchtschirme und über die Beleuchtungstechnik interessieren.

Aber auch ein Abschnitt über die Theorie der Phosphorescenz und über die Probleme der Phosphorescenzzentren fehlt nicht. Vervollständigt wird das Ganze durch einen kurzen Überblick über die Entwicklungsgeschichte der Phosphorescenz und die wichtigsten Forschungsarbeiten, welche bis zum Beginn des Jahres 1937 berücksichtigt sind. Im Anhang werden ziemlich eingehend die wichtigen Schleedeschen Zink- und Zink-Cadmiumsulfide behandelt.

Auf die Hauptfragen, auf welche man bei der Beschäftigung mit lumineszierenden festen Stoffen geführt wird, findet man in dem Ruppschen Buche ausführliche Auskunft; es ist zur Einführung in das Gebiet wohl geeignet und kann Chemikern, Ingenieuren und Technikern, welche in das interessante Gebiet eindringen wollen, als bequemes und preiswertes Hilfsmittel dazu durchaus empfohlen werden. *R. Schenck.*

Jahrbuch des Deutschen Chemiewerkers 1938. Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront G. m. b. H. 242 S. mit vielen Abbildungen. Geb. —.80 RM.

In dem Geleitwort zu diesem 1938 erstmalig herausgebrachten Kalender, der für die in der chemischen Industrie Beschäftigten bestimmt ist, heißt es: „Lehrmittel für die berufliche Fortbildung und Hilfsmittel für die tägliche Arbeit soll das Jahrbuch sein . . . Darüber hinaus ein Spiegelbild der Arbeit der Reichsbetriebsgemeinschaft auf dem Gebiete der Betreuung des schaffenden Menschen". Neben einer Reihe von inhaltsreichen Aufsätzen über Gegenwartsthemen der technischen Chemie findet man Molekulargewichte, Schmelz- und Siedepunkte, spezifische Gewichte anorganischer Verbindungen, Säure- und Laugentabellen und andere Angaben, die man bei der Arbeit im Laboratorium gerne griffbereit hat. Über Aufbau und Aufgaben der RBG. „Chemie", über Patentwesen, Erfinderschutz, Berufskrankheiten der chemischen Industrie wird Wissenswertes mitgeteilt. Man kann wünschen, daß das Jahrbuch, in dem so Vielseitiges zu erstaunlich billigem Preis geboten wird, Freunde findet. *Reitz.*

Eingegangene Bücher.

Adam, N. K.: The Physics and Chemistry of Surfaces. 2. Auflage. X and 402 Seiten. (Oxford: Clarendon Press 1938.) 22,6 s. net.

Clark, Douglas: The fine structure of matter. Part II: Molecular polarization. XXXVI, Seite 217 bis 457. Mit 124 Figuren im Text. (London: Chapman and Hall Ltd. 1938.) Geb. 15 s. net.

Clark, Douglas: The fine Structure of Matter. Part III. The Quantum Theory and Line Spectra. XXXVI und S. 459 bis 643. (London: Chapman and Hall Ltd. 1938.) Geb. 15 s. net.

Czuber, Emanuel: Die statistischen Forschungsmethoden. 3. erw. Aufl. Herausgegeben von F. Burkhardt. XVI und 330 Seiten mit 38 Figuren im Text. (Wien: L. W. Seidel & Sohn 1938.) Geh. 12.— RM., geb. 13.50 RM.

Erasmus †, Paul: Über die Bildung und den chemischen Bau der Kohlen. Schriften aus dem Gebiet der Brennstoff-Geologie. Herausgegeben von W. Gothan. 12. Heft. VIII, 121 Seiten. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.) Geh. 10.— RM.

Ergebnisse der Enzymforschung. Herausgegeben von F. F. Nord und R. Weidenhagen. 7. Band. XIV, 437 Seiten mit 29 Figuren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Geh. 32.— RM., geb. 34.— RM.

Feigl, Fritz: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. XII und 554 Seiten mit 27 Figuren und 43 Tabellen im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Geh. 28.— RM., geb. 30.— RM.

Forschung und Prüfung. 50 Jahre Physikalisch-Technische Reichsanstalt. Herausgegeben von J. Stark. 309 Seiten mit 12 Bildnissen und 11 Abbildungen. (Leipzig: S. Hirzel 1937.)

Gerbereichemisches Taschenbuch. Herausgegeben von der Vereinigung Akademischer Gerbereichemiker Darmstadt VAGDA. 4. verb. Auflage. XII und 334 Seiten mit 65 Abbildungen im Text. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938.) Geb. 10.— RM.

Grimsehl-Tomaschek: Lehrbuch der Physik. 8. Auflage. Bd. II, Teil 2. Materie und Äther. VIII und 456 Seiten mit 339 Abbildungen im Text. (Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1938.) Geb. 14.— RM.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von E. Abderhalden. Lieferung 469. Abteilung XI, Teil 4, Heft 7. A. Ursprung: Die Messung der osmotischen Zustandsgrößen pflanzlicher Zellen und Gewebe. S. 1109 bis 1572 mit 79 Abbildungen im Text. (Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1938.) Geh. 24.— RM.

Handbuch der Lichttechnik. Herausgegeben von Rudolf Sewig. Mit 1204 Abbildungen und 59 Tabellen im Anhang. (Berlin: Julius Springer 1938.) Geh. 123.— RM., geb. 129.— RM. I. Teil: Grundlagen. Lichtquellen. Lichtmessung. Baustoffe. XVIII, Seite 1 bis 426. II. Teil: Beleuchtungstechnik. VIII, Seite 427 bis 1056.

Hessenland, Max: Praktikum der gewerblichen Chemie. 301 Seiten mit 51 Abbildungen. (München und Berlin: J. F. Lehmanns Verlag 1938.) Geh. 14.80 RM., geb. 16.— RM.

Hydrophobic Colloids. Symposium on the dynamics of hydrophobic suspensions and emulsions. Held at Utrecht on the 5th and 6th of November 1937 under the Auspices of the Colloidchemistry Section of the Nederlandsche Chemische Vereeniging. (Amsterdam: D. B. Centen's Uitg. Mij. N. V. 1938.) 4.— *f.*

Koeppel, Claus: Feuerfeste Baustoffe silikatischer und silikathaltiger Massen. (Chemie und Technik der Gegenwart. Herausgegeben von H. Carlsohn. Bd. XVIII.) XVI und 296 Seiten mit 51 Abbildungen im Text. (Leipzig: S. Hirzel 1938.) Geh. 15.50 RM., geb. 17.— RM.

Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Bd. 2. Die Korrosion von Nichteisenmetallen und deren Legierungen. Herausgegeben von O. KRÖHNKE und G. MASING. XXX und 901 Seiten mit 409 Abbildungen im Text. (Leipzig: S. Hirzel 1938.) Geh. 66.50 RM., geb. 69.— RM.

KURTENACKER, ALBIN: Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. BÖTTGER. Band XXXVIII. IX, 216 Seiten mit 8 Abbildungen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.) Geh. 18.— RM., geb. 19.60 RM.

MEYER, JULIUS: Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. 3. Aufl. Chemie und Technik der Gegenwart. 4. Band. X, 376 Seiten mit 39 Abbildungen und 20 Tabellen im Text. (Leipzig: S. Hirzel 1938.) Geh. 13.50 RM., geb. 15.— RM.

MICHEL, RUDOLF: Die Zerlegung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen. 1. Heft. 61 Seiten. (Selbstverlag Kolin IV./8, Č.S.R. 1938.) Geh. 80.— Kc.

MIEHLNICKEL, E.: Höhenstrahlung (Ultrastrahlung). Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. LIESEGANG. XVI, 316 Seiten mit 69 Abbildungen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938.) Geh. 23.50 RM., geb. 25.— RM.

PIETSCH, ERICH: Sinn und Aufgaben der Geschichte der Chemie. 33 Seiten. (Berlin: Verlag Chemie 1937.) Geh. 1.20 RM.

SCHEIBE, ADOLF: Piezoelektrizität des Quarzes. (Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. LIESEGANG, Bd. 45.) XII und 233 Seiten mit 175 Abbildungen im Text. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938.) Geh. 20.— RM, geb. 21.— RM.

Tables Annuelles Internationales de Constantes et Données Numériques. Vol. XI. (Années 1931—1934.) I. Part. Chap. 1—25. (Paris: Hermann et Cie. 1937.)

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques. Nr. 15. M. MAGAT: Effet RAMAN. 146 Seiten. (Paris: Hermann et Cie. 1937.)

UNGEWITTER, CLAUS: Chemie in Deutschland. Rückblick und Ausblick. 143 Seiten. (Berlin: Junker & Dünnhaupt 1938.) Brosch. 2.80 RM.

UYTERHOEVEN, W.: Elektrische Gasentladungslampen. Unter Mitarbeit von K. W. HESS. IX und 364 Seiten mit 214 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1938.) Geh. 34.— RM., geb. 36.40 RM.

VERSCHAFFELT, J. E.: Aanvullingen der Thermostatica. Antwerpen 1938: De Sikkel. XI und 160 Seiten.

WOOSTER W. A.: A Text Book on Crystal Physics. XXII und 295 Seiten. (Cambridge: University Press 1938.) Geb. 15.— s. net.

Zeiss-Nachrichten. 2. Folge. Heft 5. Januar 1938. (Jena: Carl Zeiss.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 38. 1200.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XXIX. Mikroskopische Beobachtungen an den durch Röstdextrinbildung veränderten Stärkekörnern.

Von

N. P. Badenhuizen jr. und J. R. Katz †.

(Aus dem Botanischen und dem Organisch-chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 1. 38.)

Werden Stärkekörner trocken erhitzt, so wird ihre Substanz wasserlöslich, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur beim Erhitzen war. Die am wenigsten resistenten Teile eines Korns werden zuerst angegriffen. Die resistenten Teile zeigen ein größeres Quellungsvermögen in kaltem Wasser. In bezug auf die Quellungsbilder in Wasser lassen sich zwei Typen der Aufquellung unterscheiden: a) Abspaltung von tangentialen Schichten, b) Blasenbildung unter Erweiterung der Kernhöhle. Die Quellungsbilder werden für einige systematisch untersuchte Stärkearten ausführlich beschrieben. Bei der Bestimmung der Menge kaltwasserlöslich gewordener Substanz tritt eine Analogie mit den mikroskopischen Änderungen deutlich hervor.

1. Die Umsetzung von Stärke in Röstdextrin.

Wird trockene Stärke — vorher bei Zimmertemperatur über P_2O_5 vorgetrocknet — einige Stunden lang im trockenen Luft- oder Stickstoffstrom bei konstanter Temperatur erhitzt, so geht sie in eine dextrinartige Substanz über, welche Röstdextrin oder Pyrodextrin genannt worden ist. Diese Substanz zeigt im lufttrockenen Zustande ein verändertes Röntgenspektrum und ist teilweise in kaltem Wasser löslich geworden. Überdies, wenn man die lufttrockene Substanz in kochendem Wasser löst, retrogradiert die Lösung zum Teil beim Stehen im Eisschrank. Die Änderung des Röntgenspektrums ist um so stärker, die Zunahme der Löslichkeit um so größer, der retrogradierende Anteil um so kleiner, je höher die Temperatur des Erhitzens gewesen ist[2]).

[1]) XXVIII. Abhandlung dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 436 bis 446. [2]) Siehe J. R. Katz, Dextrine (British Gum) formed by Heating Dry Starch (according to experiments of F. J. F. Muschter and of A. Weidinger), Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 555 bis 560, welches eine vorläufige Mitteilung über dieses Thema enthält.

Das Röstdextrin ähnelt in Löslichkeit stark den Dextrinen, welche durch die Einwirkung von amylolytischen Enzymen oder von kochender verdünnter Säure gewonnen werden. In den beiden letztgenannten Fällen liegt sicher ein hydrolytischer Abbau des Stärkemoleküls vor, wobei die Zahl der Glucoseanhydridreste im Molekül abnimmt. Vielleicht ist Ähnliches beim Röstdextrin der Fall. Dasselbe zeigt so große Ähnlichkeit mit den vorher genannten Dextrinen, daß es schon im Jahre 1850 als ein „Dextrin" aufgefaßt wurde. Neuere Erfahrungen lehren, daß es teilweise bzw. ganz durch eine Kollodiummembran diffundiert[1]); dieser diffundierende Teil muß daher ein kleines Molekulargewicht haben (wie die anderen Dextrine).

Wie soll aber eine Hydrolyse (oder eine ähnliche das Stärkemolekül verkleinernde Wirkung) auftreten, wenn eine vorher sorgfältig getrocknete Substanz im trockenen Gasstrom erhitzt wird? Das scheint uns das merkwürdige Rätsel der Pyrodextrinbildung.

In einer folgenden Abhandlung dieser Reihe, welche dieses Problem ausführlich studiert, wird gezeigt, daß zwei verschiedene Erklärungen möglich sind. In beiden Fällen ist anzunehmen, daß sich im Molekül des Röstdextrins neue Sauerstoffbrücken gebildet haben (unter Austritt von Wasser aus zwei Hydroxylgruppen der Stärke).

Entweder dieses Wasser verseift in der Wärme einige der glucosidischen Bindungen, durch welche die $C_6H_{10}O_5$-Gruppen im Stärkemolekül zusammenhängen, und erzeugt dadurch Moleküle, welche kürzere Ketten darstellen. Röstdextrin wäre dann den anderen Dextrinen analog gebaut.

Oder das Fortfallen von so und so vielen Hydroxylgruppen (durch deren gegenseitige Anziehung die molekulare Dispersität der Stärke in Lösungen behindert wird) gibt eine viel stärkere Peptisation, eine viel mehr molekulardisperse Lösung in Wasser, weil jetzt — infolge der Sauerstoffbrücken — weniger Hydroxyle da sind.

Der Säuregrad der Röstdextrine ist nach Samec und Förster größer, als dem Phosphorgehalt entspricht, so daß man eine Oxydation beim Rösten annehmen muß. Die oben angekündigte chemische und physikochemische Untersuchung, welche J. R. Katz und A. Weidinger ausgeführt haben, hat gezeigt, daß diese Oxydation

[1]) M. Samec und M. Förster, Über Röstdextrine, Kolloid-Beih. **39** (1934) 464 bis 468.

völlig ausbleibt, wenn man in von Sauerstoff sorgfältig gereinigtem Stickstoff erhitzt. Die Bildung dieser Carboxylgruppen beim Rösten ist daher als eine sekundäre Komplikation bei der Bildung des Röstdextrins zu betrachten. Sie ist nicht wesentlich für dieselbe.

Wir haben jetzt trockene Stärkearten — bei Zimmertemperatur über P_2O_5 vorgetrocknet — $2^1/_2$ Stunden lang bei konstanter Temperatur (Ölbad mit Thermoregulator) erhitzt. Einige dieser Versuche (bei Kartoffel- und bei Weizenstärke) wurden — wie gesagt — im sauerstofffreien Stickstoffstrom ausgeführt. Sie geben im Prinzip die gleichen Ergebnisse wie die im trockenen Luftstrom ausgeführten Versuche.

Von den Mustern, welche zur mikroskopischen Untersuchung dienten, wurde ein Teil für die chemischen und physikochemischen Versuche aufbewahrt, so daß beide Abhandlungen am genau gleichen Material ausgeführt worden sind.

Jedes Muster lag nach dem Erhitzen 1 bis 2 Tage an der Luft, um das hygroskopische Wasser wieder aufzunehmen, bevor es zu Untersuchungen gebraucht wurde.

Systematisch wurden sechs Stärkearten untersucht: Stärke von Kartoffeln, Manihot, Maranta, Weizen, Mais und Batatas edulis. Die untersuchten Stärkemuster waren typische Handelsprodukte. Die Stärke aus Batatas edulis (sweet potato) stammte aus einer Versuchsfabrik des U.S. Departement of Agriculture.

2. Beschreibung der wesentlichen mikroskopischen Änderungen.

Wir haben die vorher genannten erhitzten Stärkearten mikroskopisch untersucht. Bevor wir zu der Besprechung der einzelnen Stärkearten übergehen, möchten wir eine allgemeine Charakteristik der beobachteten Änderungen geben. Die allgemein, für alle erhitzte Stärkearten geltenden Änderungen sind die folgenden:

a) Die einzelnen Stärkekörner eines Musters sind nicht alle gleich stark verändert. Offenbar sind die einzelnen Stärkekörner eines Musters nicht alle gleich resistent gegen Erhitzen (siehe auch unter f). Überdies können sich die verschiedenen Teile eines Stärkekorns verschieden resistent gegen Erhitzen verhalten.

b) In einer Flüssigkeit, in welcher die Stärkekörner nicht quellen, (96% Alkohol) untersucht, behalten die Stärkekörner bei der Dextri-

nierung ihre Form und ihre charakteristische Anisotropie (schwarzes Polarisationskreuz zwischen gekreuzten Nicols) bei[1]).

c) Bei 220° C erhitzt karamelisieren die Stärkekörner. Bei dieser Karamelisierung behalten sie zwar ihre Form, verlieren aber ihre optische Anisotropie.

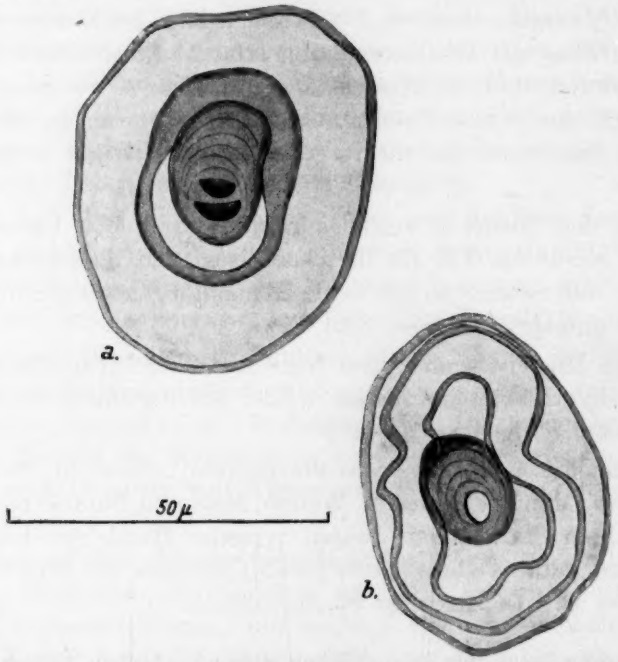


Fig. 1. Auf 175° erhitzte Kartoffelstärkekörner in Wasser untersucht. a) Ein Korn mit nur wenigen dickeren tangential abgespaltenen Schichten; die Ausbildung von T-Spalten im anisotropen mittleren Teil ist noch wenig fortgeschritten. — b) Ein Korn mit mehreren dünnen tangential abgespaltenen Schichten; der Kern im anisotropen Teil hat sich ausgehöhlt.

Die unter b) beschriebenen Tatsachen lassen sich gut mit den Röntgenbildern und mit der Menge des löslichen Anteils zu einem geschlossenen Ganzen vereinigen: bei der Röstdextrinbildung wird der Gitterbau der Stärkekristalle etwas unregelmäßiger, aber bleibt doch noch nahezu unverändert, obwohl in den Molekülen eine typische Änderung aufgetreten ist. Übrigens müssen wir annehmen, daß die Einzelkriställchen ihre charakteristische radial orientierte

[1]) Es gibt bei 200° einzelne Körner, die zum Teil noch anisotrop, zum anderen Teil isotrop sind.

Anordnung behalten haben. Hier besteht daher ein topochemisches Durchreagieren des Stärkekorns, eine Erscheinung, nach der man schon oft vergeblich bei der Stärke gesucht hat.

Bei der Karamelisierung lehrt das Röntgenspektrum, daß die Kriställchen ihre kristallinische Beschaffenheit verloren haben und statt dessen amorph geworden sind[1]). Inwieweit sie ihre radiale Anordnung behalten haben oder nicht, läßt sich aus unseren bisherigen Versuchen nicht mit Sicherheit entnehmen.

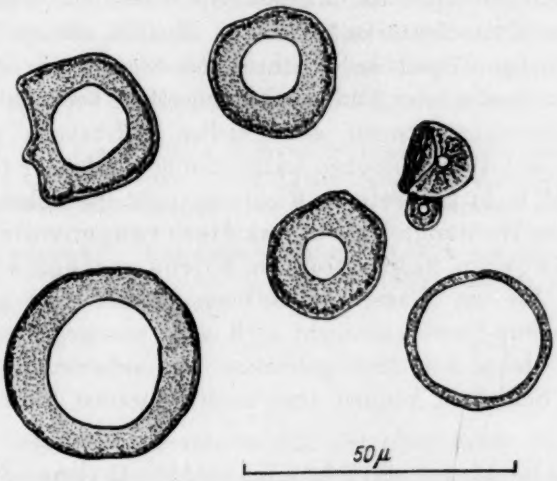


Fig. 2. Verschiedene Stadien der Quellung dextrinierter Tapiokastärkekörner in Wasser.

d) In Wasser untersucht (eventuell in verdünntem Alkohol oder verdünntem Glycerin, um die Quellung herabzusetzen), zeigen die dextrinierten Stärkekörner, je nach der Art der Stärke, einen höchst charakteristischen Zerfall, wobei sich zwei Typen unterscheiden lassen. Der erste Typus ist charakterisiert durch eine starke Quellung der resistenten Schichten, die sich teilweise oder gänzlich zu einem System von sich umringenden Blasen voneinander lösen (Fig. 1, 4 und 5). Er wird z. B. von den Stärkekörnern von Kartoffel, Canna, Weizen, Phajus u. a. vertreten[2]). Der zweite

[1]) Siehe J. R. Katz, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 555 bis 560.

[2]) Schon C. v. Nägeli hat in seinem Buche „Die Stärkekörner" (Zürich 1858), S. 79, Tafel XII, Fig. 2 bis 9, diese Erscheinung beschrieben. Siehe auch S. Schubert, S.-B. Akad. Wiss. Wien **1884**, 301.

Typus weist eine Blasenbildung unter Vergrößerung der Kernhöhle (wie bei der gewöhnlichen Verkleisterung) auf. Ihm gehören z. B. die Manihot-, Maranta-, Dieffenbachia- und Bananenstärkekörner an (Fig. 2).

Die Maisstärke stellt gewissermaßen eine Übergangsform dar. Das Quellungsbild der dextrinierten Körner ist bei ihr fast immer dasselbe wie bei der Tapiokastärke[1]). Doch ließen sich die Schichten in bestimmten Fällen deutlich beobachten. In seltenen Fällen zeigten die Körner sogar tangential abgespaltene Schichten (siehe S. 86).

Bei der Kartoffelstärke kann man überdies oft die Ausbildung von T-förmigen Spalten, wodurch das Stärkekorn schließlich in Bruchstücke bestimmter Form auseinanderfällt, beobachten (Fig. 3). Beide Änderungen können am gleichen Stärkekorn vorkommen (Fig. 1a, 4 und 5) und beruhen wahrscheinlich auf einer tangentialen Quellung (d. h. in tangentialer Richtung quillt die Substanz stärker als in radialer Richtung). Überdies ist diese tangentiale Quellung bei den äußeren Schichten des Korns stärker als bei den inneren. Die im Wasser gequollenen Körner sind anscheinend optisch isotrop (soweit sie nicht noch einen unangegriffenen inneren Kern, der dann anisotrop geblieben ist, aufweisen). Dicke abgespaltene Schichten können aber noch schwache Anisotropie aufweisen.

e) Der Kontrast zwischen Kartoffelstärke und Tapiokastärke. Wir möchten denselben besonders hervorheben. Technisch benimmt sich Tapiokastärke bekanntlich einzigartig beim Dextrinieren durch Hitze, so daß für manche Zwecke Tapiokastärke noch immer nicht zu ersetzen ist. Es würde sehr interessant sein, den Zusammenhang zwischen dieser Tatsache und dem mikroskopischen Bilde ihrer Quellung gründlich zu untersuchen.

Ein wichtiger Faktor im Unterschiede zwischen Kartoffel- und Tapiokastärke ist wahrscheinlich, daß im ersten Falle Schichten, welche sehr verschiedene Resistenz gegen die Röstdextrinbildung haben, alternieren (wodurch das Abspalten der umeinanderliegenden Säcke verursacht wird). Dagegen haben bei Tapioka die Schichten annähernd die gleiche Resistenz und die gleiche Quellkraft. Vielleicht ist deswegen das gelöste Tapiokadextrin gleichmäßiger.

[1]) Stärke der Manihot utilissima.

f) Durch das Erhitzen werden die Körner färbbar in 1%iger Kongorotlösung; ein genauer Parallelismus mit der Überführung in Röstdextrin — wie bei der Überführung der nativen Stärke in verkleisterte — besteht vielleicht auch hier. Man vergleiche die folgende Tabelle 1.

Zählt man den Prozentsatz nahezu ungefärbter Körner nach der Färbung in 1%iger wässeriger Kongorotlösung — wobei man sich einen willkürlichen, aber konstant beibehaltenen Maßstab wählt — so findet man z. B. bei Kartoffelstärke die folgenden Zahlen.

Zum Vergleich sind die Prozentsätze löslich gewordener Stärke aufgenommen worden (löslich in der zehnfachen Menge Wasser von Zimmertemperatur bei längerer Einwirkung, siehe S. 86).

Tabelle 1. Prozentsatz der in Kongorot färbbar gewordenen Stärkekörner von Kartoffelstärke nach $2^1/_2$stündigem Erhitzen der trockenen Stärke auf verschiedene höhere Temperaturen[1]).

Temperatur °C	Ungefärbte[2]) Körner %	Löslich gewordene Stärkesubstanz %
165	100	11
170	18	$45^1/_2$
175	8	54
180	0	91

Diese Tatsachen, zusammen mit der oben unter d) genannten Quellung von mehr resistenten Schichten, die sich dabei voneinander lösen (offenbar weil die dazwischen gelegene Substanz sich löst), legt die Auffassung nahe, daß das Stärkekorn nicht als Ganzes sich in die dextrinierte Form umwandelt, sondern daß einzelne Teile desselben resistenter gegen das Erhitzen sind als andere Teile.

g) Die Stärkesubstanz wird durch die Röstdextrinbildung wasserlöslich. Deshalb ist der wässerige Auszug regelmäßig phosphorsäurehaltig, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht[3]).

[1]) Die Tendenz, sich zu färben, scheint hier von der Größe der Körner abzuhängen; die kleineren Körner sind gefärbt, während von den größeren viele nicht oder nur partiell gefärbt sind. [2]) Die angegebenen Zahlen sind nur Schätzungen, da eine Anzahl Körner sich nur partiell färbt; solche Körner wurden als nicht gefärbt mitgezählt, wenn der weiße Teil im Vergleich zu dem roten beträchtlich war. [3]) Siehe auch M. Samec und M. Förster, loc. cit., die angeben, daß die Stärke phosphorhaltig bleibt, wenn sie sich in Röstdextrin umsetzt.

Tabelle 2. Einfluß des Röstens trockener Kartoffelstärke auf die Phosphorsäure[1]). Gehalt der nichterhitzten Kartoffelstärke: 0·153% P_2O_5.

Temperatur ° C	Gehalt des kaltwasserlöslichen Anteils (20° C) %	Gehalt des unlöslichen Anteils %
140	0·138	0·170
175	0·145	0·162
190	0·148	0·161

Rösten trockener Stärke gehört daher zu den Einflüssen — wie Säurebehandlung, Oxydation, Feinreiben der Stärke, Ultraviolettbestrahlung — die die Stärkesubstanz schwächen und wasserlöslich machen, welche also die Menge elektrodialytisch fällbarer Substanz verringern.

Die Kenntnis dieser Tatsache ist — unserer Meinung nach — wesentlich für das Verständnis der mikroskopischen Tatsachen bei der Untersuchung der Pyrodextrine. Wir verstehen z. B., daß die verschiedenen Stärkekörner eine verschiedene Temperatur brauchen, um in denselben Quellungs- und Löslichkeitszustand zu kommen, wenn wir annehmen, daß je nach der Stärkeart die Substanz verschieden stark resistent gegen Erhitzen ist. Und wir verstehen, daß die tangentialen Schichten der erhitzten Stärkekörner sich voneinander lösen können, wenn wir annehmen, daß im einzelnen Stärkekorn die Substanz an verschiedenen Stellen verschieden resistent gegen Erhitzen ist, auch wenn die Substanz nahezu wasserfrei ist, und daß an den Stellen zwischen den resistenten Schichten die weniger resistenten (die jetzt wasserlöslich geworden sind) liegen.

h) Die in Röstdextrin umgesetzte Stärke färbt sich violett bis rotviolett mit Jodjodkalium[2]).

3. Nähere Beschreibung des charakteristischen Unterschiedes der Wasserquellung zwischen Kartoffelstärke und Tapiokastärke.

a) Kartoffelstärke. In Wasser untersucht, ist die Stärke bis einschließlich 165° scheinbar unverändert. Die tangentiale Quellung zu Schichten, die sich voneinander lösen, läßt sich am schönsten be-

[1]) Die Zahlen dieser Tabelle sind von Dr. A. Weidinger bestimmt worden.

[2]) Bei unseren Röstdextrinen aus Kartoffelstärke wurden die folgenden Jodfarben gefunden: bis mit 165° blau, 170° und 175° blau, 100° violett, 200° rotviolett.

obachten bei der auf 180° erhitzten Kartoffelstärke. Sofort in Wasser gebracht, wird der massive Kornteil schnell kleiner, unter fortwährendem Abspalten von etwa 1 μ dicken, gewellten tangentialen Schichten.

Legt man die Körner in 96%igen Alkohol und fügt man vorsichtig am Deckglasrande Wasser zu, so kann man die Geschwindigkeit der Erscheinung soweit herabsetzen, daß man sie gut zeitlich verfolgen kann.

Es treten jetzt zuerst breite Schichten auf (2 bis 6 μ), die sich erst nachher in die 1 μ dicken aufspalten (siehe Fig. 4). Die zu Ende gequollenen Körner zeigen 3 bis 4 dickere voneinander losgelöste Schichten (bis zu 10 der dünneren) und umschließen dann bisweilen noch einen ungequollenen Kornteil. Die Schichten behalten noch einen gewissen Zusammenhang (wahrscheinlich durch die viscose Lösung von Röstdextrin, die sich zwischen ihnen befindet) und stellen ein System von ineinander geschachtelten Hüllen dar, wie man deutlich beobachten kann nach Anfärbung mit einer Jodjodkalilösung. Die Hüllen färben sich dann violett, während zwischen den Hüllen ein Strom einer violettgefärbten, körnigen Masse herausströmt. Bisweilen treibt der äußere Sack frei in der Flüssigkeit herum; die Hülle muß sich dann an irgendeiner Stelle zerrissen haben.

Bei der auf 175° erhitzten Stärke spalten nur etwa 35% der Körner tangentiale Schichten ab; für die auf 170° erhitzte Stärke ist diese Zahl etwa 20%. Die übrigen Körner haben sich teilweise noch scheinbar wenig verändert; in diesem Falle ist meistens die Schichtung deutlicher ausgeprägt oder es hat sich im Kern eine Höhle gebildet (Fig. 1). Zum anderen Teile zeigen sie bereits eine stärkere Quellung unter Ausbildung T-förmiger Risse, die vom Kerne ausgehen und sich in der Längsrichtung des Korns wiederholen (Fig. 3 und 5). Bei fortgesetzter Quellung können sie bisweilen das ganze Korn in zwei oder mehr Bruchstücke bestimmter Form aufteilen. Dabei verbinden sich die der Längsachse des Korns entlang verlaufenden Äste der T-Spalten, während ihre Seitenäste die so entstandenen Kornhälften in kleinere Stücke zerteilen (Fig. 3).

Wo die abgespaltenen Schichten am dünnsten sind (oberer Teil des Korns beim Kern) ist die optische Anisotropie meistens verschwunden; im unteren Teil aber, wo die Schichten am dicksten sind, weisen sie oft noch deutliche Anisotropie auf, während ein Arm des schwarzen Polarisationskreuzes erhalten geblieben ist.

Etwas schwierig ist die Frage zu beantworten, ob das beobachtete Fehlen der Anisotropie in den abgespaltenen Schichten real ist oder nur durch die geringe Dicke derselben vorgetäuscht wird (zu kleiner Gangunterschied bei geringer Dicke)[1]).

Nach der Erhitzung auf 200° lösen sich die Körner schnell und vollständig in Wasser zu gelben Schleifen auf, und zwar, ohne daß losgelöste tangentiale Schichten auftreten. In 75%igem Alkohol werden die Körner von außen nach innen angegriffen; jedes bekommt

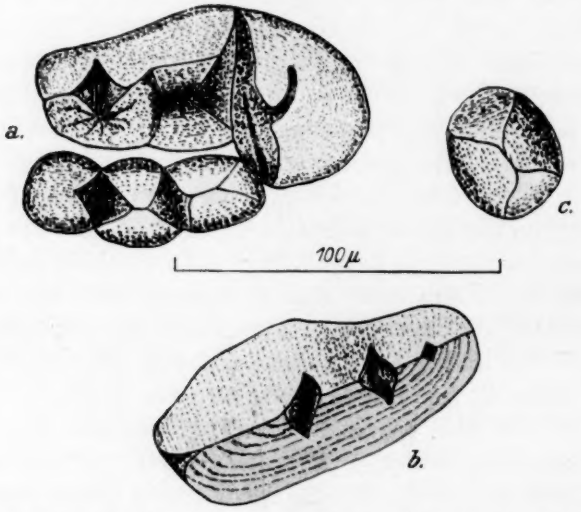


Fig. 3. Auf 175° erhitzte Kartoffelstärkekörner nach Zusatz von 2 mol. Calciumnitrat. a) Fast in zwei Hälften zerlegtes Korn. — b) Eine Längshälfte, wo die Verteilung in Bruchstücke eben anfängt; die Schichtung ist noch deutlich sichtbar. — c) Losgelöstes Bruchstück.

einen zuerst schmalen, äußeren Ring, der sich nach innen unter Verbreiterung ausdehnt und schließlich das ganze Korn umfaßt. Dasselbe Bild beobachtet man, wenn man auf 180° erhitzte Körner in Wasser hineinlegt; nur werden dabei tangentiale Schichten abgespalten. Die Ringbildung beruht daher (wie auch durch geeignetes

[1]) Folgende Beobachtung scheint uns wichtig für die Erklärung der Schichtenbildung. Man brachte bei 182° oder bei 187° erhitzte Kartoffelstärke in einer feuchten Kammer in 65% igen Alkohol. Nach 2 Tagen ist alles isotrop geworden, obgleich die Körner ihre Form behalten haben. Mischt man jetzt mit einem Tropfen Wasser, so fallen die Körner dennoch in der gewöhnlichen Weise in tangentiale Schichten auseinander.

Anfärben mit einer Methylviolettlösung ersichtlich wird) auf einem Herauslösen eines Teiles der Stärkesubstanz. Innerhalb des Korns treten dabei Tröpfchen hervor (Fig. 6). Nach Deckglasdruck verschmelzen die Körner jetzt zu einer homogenen Masse.

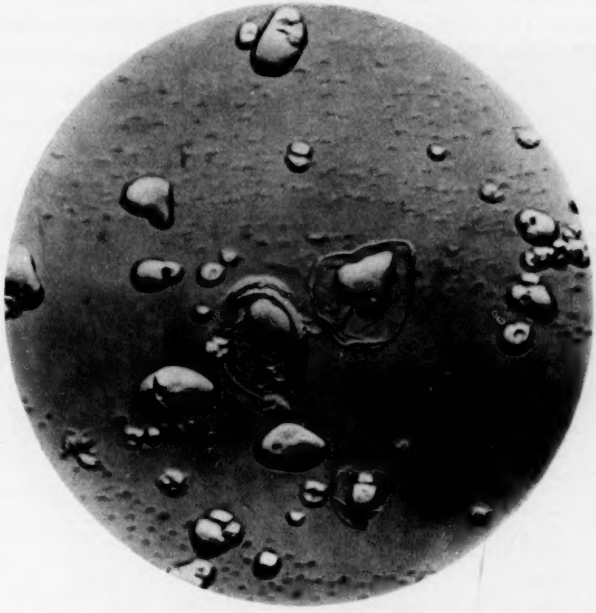


Fig. 4. Auf 175° erhitzte Kartoffelstärkekörner, bei schiefer Beleuchtung in Wasser untersucht: Die Körner haben zum Teil einige der äußeren Hüllen abgeworfen; letztere umschließen noch einen anisotropen, ungespaltenen Kornteil, in dem man beim Korn in der Mitte der Figur deutlich die T-förmigen Spalten beobachten kann. Die übrigen Körner sind wenig angegriffen. Aufspaltung von dickeren Schichten in dünnere sichtbar. Vergrößerung 145fach.

b) Tapiokastärke. Die Stärke der Manihot utilissima besteht bekanntlich aus zusammengesetzten Körnern, die bei dem Handelsprodukte meistens in deren Teilkörner auseinandergefallen sind.

Aufspaltung zu Bruchstücken oder zu tangentialen Schichten wird nicht beobachtet. Dagegen treten in den Körnern runde Höhlen auf (Fig. 2).

Auf 190° erhitzte Stärke zeigt, in Wasser untersucht, unveränderte Körner. Legt man auf 200° erhitzte Tapiokastärke in kalten 75%igen Alkohol, so bildet sich eine Höhle im Bildungskern des

Stärkekorns. Nimmt man verdünnteren Alkohol (bis 50%), so ist diese Höhle um so größer, je stärker der Wassergehalt des Alkohols.

Wenn die Höhle noch ziemlich klein ist, zeigt das Korn häufig radiale Risse; diese Körner sind dann noch immer anisotrop. Die Schichtung ist meistens sehr undeutlich, nur selten scharf ausgeprägt, was wiederum auf eine relative Homogenität der Substanz im Stärkekorn von Manihot (verglichen mit anderen Stärkekörnern) hinweist. Nach dem Hinzufügen von mehr Wasser verquellen die Körner zu dünnwandigen Blasen, und zwar, wie bemerkt, ohne Abspaltung von tangentialen Schichten.

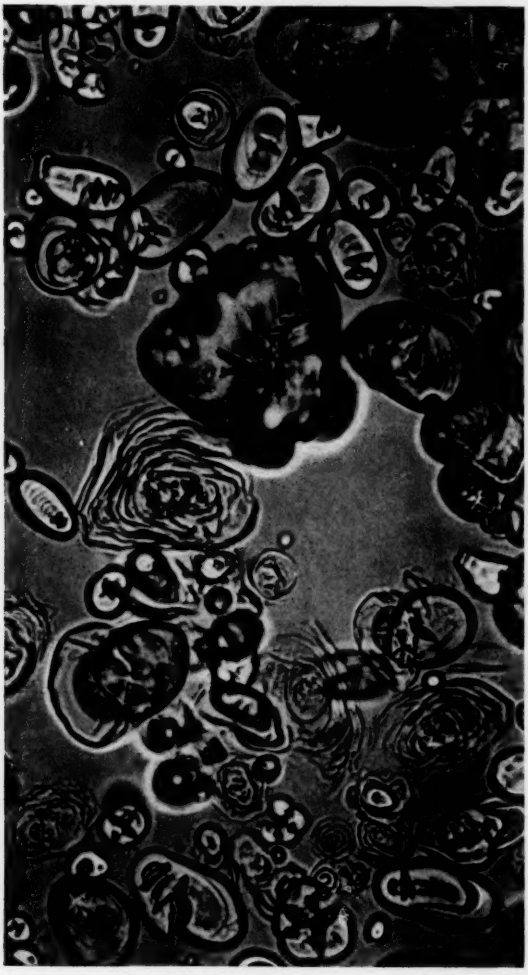


Fig. 5. Auf 175° erhitzte Kartoffelstärkekörner. Am Rande der Figur sieht man Körner, bei welchen nur wenige dicke Schichten abgespalten worden sind. Vergrößerung 225fach.

Die Blasenbildung bei den gerösteten Körnern der Tapiokastärke in Wasser erinnert in allen Stadien mehr oder weniger an diejenige bei der Verkleisterung.

c) Andere Stärkearten. Einige spezielle Besonderheiten der anderen Stärkearten möchten wir noch mitteilen. Sie liegen, wie man sehen wird, zwischen den beiden Extremen: Kartoffelstärke und Tapiokastärke.

Weizen. Erst die auf 190° erhitzten Körner spalten in Wasser völlig zu einem System sich umringender Säcke auf. Die Anisotropie ist schwächer geworden; nur selten entstehen große sternförmige Spalten, die das Korn, wie die T-Spalten der Kartoffelstärkekörner, in Bruchstücke zerlegen können. Die auf 200° erhitzten Körner zeigen die umeinander geschachtelten Hüllen nur in 75%igem Alkohol; nach Wasserzusatz verwandeln sie sich in sehr transparente Blasen.

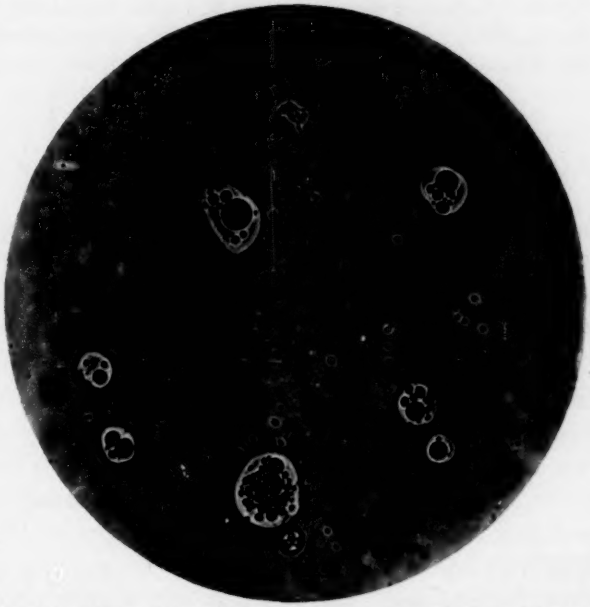


Fig. 6. Auf 200° erhitzte Kartoffelstärkekörner, in 75% igem Alkohol untersucht. Die Körner lösen sich unter Tröpfchenbildung im Innern wie homogene Gebilde.

Batatas edulis. Im Wasser betrachtet, tritt eine deutlich merkliche Änderung erst bei den auf 190° erhitzten Körnern auf. Die größeren spalten eine oder zwei Schichten ab, während ein innerer anisotroper Kornteil mit vergrößerter Kernhöhle übrig bleibt. Nur einzelne Körner werden völlig zu losgelösten tangentialen Schichten aufgespalten. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die scheinbar unveränderten Körner sich meistens schon mit wässeriger Kongorotlösung anfärben lassen; sie beweist, daß die Körner weitergehend, als man auf Grund ihres mikroskopischen Bildes erwarten würde, angegriffen sind. Dasselbe läßt sich auch mehr oder weniger deutlich bei den anderen Stärkearten beobachten. Die auf 200° erhitzten Körner lösen sich in Wasser; in verdünntem Alkohol unter vorübergehender Bildung der losgelösten Schichten. Nach dem Erhitzen auf 220° verhalten sich die Körner auch im Alkohol wie aus homogener Substanz aufgebaute Körner.

Mais. Das Bild der Einwirkung von Wasser auf dextrinierte Maisstärke erinnert stark an dasjenige der Tapiokastärke. Nur ist die tangentiale Schichtung bei auf 200° erhitzten Körnern (z. B. in 50% igem Alkohol untersucht) viel deutlicher ausgeprägt. Besonders wenn man zu den in Alkohol liegenden Körnern vorsichtig Wasser hinzufügt, kann man in seltenen Fällen freiliegende, voneinander abgespaltene Schichten beobachten. Am Ende verquellen alle Körner zu Blasen (jedes zu einer einzigen Blase, wie bei Tapioka).

Maranta. Es besteht offenbar, wie bei Tapioka, nur wenig Verschiedenheit zwischen den einzelnen Schichten. Bei der Quellung von auf 200° erhitzten Körnern in 2 mol. Calciumnitratlösung wird zwar eine deutliche tangentiale Schichtung sichtbar — die bei Manihot fehlt — aber man findet keine losgelösten tangentialen Schichten; die Kernhöhle erweitert sich, bis das ganze Korn blasenförmig geworden ist.

Man kann daher eine Reihe bilden:

Kartoffel → Weizen → Batatas → Mais → Maranta → Manihot.

4. Die Symbasie zwischen den mikroskopischen Änderungen und dem Prozentsatz kaltwasserlöslich gewordener Substanz.

Als typisch für die chemischen Änderungen wählen wir — einer vorigen Abhandlung entsprechend[1]) — den Prozentsatz der Substanz, der (nach einem Standardverfahren[2]) gemessen) in Wasser von Zimmertemperatur löslich ist. Diese Bestimmungen — nach Erhitzen bei verschiedener Temperatur — wurden zu Kurven vereinigt, die angeben, wie die Menge lösliche Substanz als Funktion der Erhitzungstemperatur verläuft. Sie wurden hier für drei Stärkearten wiedergegeben und mit den mikroskopischen Änderungen in Wasser und Calciumnitrat verglichen[3]).

A. Kartoffelstärke. Fig. 7 bringt die Kurve des löslichen Anteils. Der steil ansteigende Teil der Kurve erstreckt sich von etwa 165° bis 180°.

a) In Wasser untersucht sind die Stärkekörner bis einschließlich 165° scheinbar unverändert; noch keine kongorotgefärbten Körner.

[1]) J. R. Katz, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 555 bis 560. [2]) Das Verfahren war das folgende: 1 g der erhitzten Stärke, welche durch Liegen an der Luft bei Zimmertemperatur ihr hygroskopisches Wasser wieder aufgenommen hatte, wurde im Drehthermostaten bei 20° C mit der 10fachen Menge Wasser 48 Stunden lang behandelt. Die ungelöst gebliebene Substanz wurde auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kaltem Wasser und dann mit 96% igem Alkohol gewaschen, dann getrocknet und gewogen. Prozentsatz der löslichen Substanz und 10fache Menge Wasser wurden auf Trockensubstanz bezogen. [3]) Die Behandlung mit Calciumnitrat ruft dieselben Bilder wie die mit Wasser hervor; nur ist ersteres ein stärkeres Quellungsmittel.

Ab 170° beobachtet man, daß der Prozentsatz aufgespaltener und kongorotgefärbter Körner schnell zunimmt. Bei 170° zeigen etwa 20% der Körner die Aufspaltung zu konzentrischen Säcken, bei 175° 35% der Körner. Bei 180° werden praktisch alle Körner aufgespalten.

b) In Calciumnitrat. Wenn man die Körner in ein stärkeres Quellungsmittel, wie z. B. 2 mol. $Ca(NO_3)_2$ bringt, kann man schon

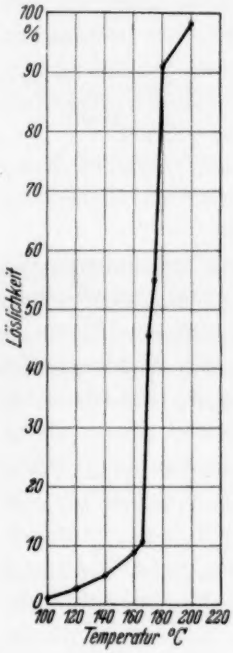


Fig. 7.
Kartoffelstärke.

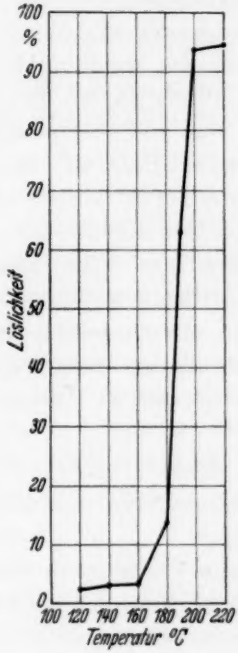


Fig. 8.
Weizenstärke.

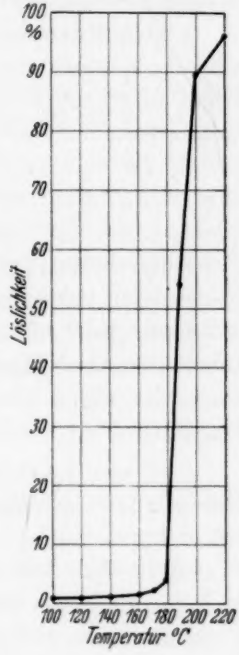


Fig. 9.
Tapiokastärke.

Fig. 7—9. Menge der kaltwasserlöslichen Substanz in bei verschiedenen Temperaturen erhitzter Stärke.

bei 120° bei manchen Körnern Aushöhlungen im Kern beobachten. Bei 140° zeigen viele Körner die charakteristischen T-förmigen Spalten, durch deren Verbreiterung bei 160° die meisten Körner in Bruchstücke auseinanderfallen. Schließlich werden bei 170° auch tangentiale Schichten abgespalten.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß bei der Kartoffelstärke die typischen mikroskopischen Änderungen sich hauptsächlich im steil ansteigenden Teil der Löslichkeitskurve abspielen. Die unter-

halb 170° erhitzten Körner haben noch immer einen festen inneren Zusammenhang. Das Wasser ist nicht imstande, bei ihnen eine mikroskopisch sichtbare Veränderung hervorzurufen. Daß sie sich aber schon wesentlich geändert haben, wird durch Anwendung eines stärkeren Quellungsmittels klar[1]).

B. Weizenstärke (siehe Fig. 8). Der steil ansteigende Teil der „Löslichkeitskurve" erstreckt sich von 180° bis 200°.

a) In Wasser. Bis einschließlich 180° findet man normal aussehende Körner, die nach der Quellung in Wasser höchstens eine etwas ausgeprägtere Schichtung zeigen. Bei 190° völlige Aufspaltung in tangentiale Schichten; bei 200° Verquellung zu Blasen.

b) In Calciumnitrat. Bei 160° sind schon mehrere Kerne angegriffen, während die auf 180° erhitzten Körner zu Blasen verquellen. Bei 190° werden fast alle Körner gelöst.

Auch bei der Weizenstärke fallen daher die mikroskopischen Änderungen mit dem Temperaturberich der „Löslichkeitskurve" zusammen. Der schwachen Zunahme der Menge lösliche Substanz unterhalb des nahezu vertikalen Intervalls in Fig. 8 entsprechen auch hier schwache mikroskopische Änderungen im starken Quellungsmittel.

C. Tapiokastärke (siehe Fig. 9). Der nahezu vertikal verlaufende Teil der „Löslichkeitskurve" erstreckt sich von 180° bis 200°. Mikroskopische Änderungen:

a) In Wasser. Bis auf 190° erhitzte Stärke zeigt bei der Untersuchung in Wasser fast keine Veränderung in den Körnern. Bei 200° verquellen alle sofort zu Blasen.

b) In Calciumnitrat zeigen viele Körner schon bei 170° eine deutliche Erweiterung der Kernhöhle. Ihre Anzahl nimmt bei 180° und 190°, unter weiterer Vergrößerung der Kernhöhle und Aufquellung des ganzen Korns, fortwährend zu. Auch hier sind die Körner sicher schon bei tieferer Temperatur stärker geändert, als sich auf Grund der Beobachtung in Wasser vermuten ließe. Die wesentlichen Änderungen treten im nahezu vertikalen Bereich der Löslich-

[1]) Man vgl. damit die optische Anisotropie der lufttrockenen Körner, in 96% igem Alkohol untersucht. Bis einschließlich 180° C ist die normale Anisotropie des Stärkekorns erhalten geblieben (schwarzes Polarisationskreuz zwischen gekreuzten Nicols). Bei 200° sind nur noch wenige Körner da, welche ganz oder teilweise ihre optische Anisotropie verloren haben. Bei 220° sind die Körner fast ganz isotrop geworden.

keitskurve auf. Aus der Beobachtung, daß die mikroskopisch sichtbaren Änderungen in Wasser bei Tapiokastärke erst im oberen Teil der „Löslichkeitskurve" hervortreten, schließen wir auf einen festeren Bau dieser Stärkeart und eventuell auf eine größere Homogenität ihrer Bestandteile.

Auf Grund ihres mikroskopischen Bildes darf man auch für die übrigen Stärkearten eine Übereinstimmung zwischen der „Löslichkeitskurve" und den mikroskopischen Änderungen erwarten.

5. Welche Schlüsse kann man aus den mikroskopischen Beobachtungen ziehen zu der Frage, was bei Röstdextrinbildung geschieht?

Die folgenden Schlüsse lassen sich — unserer Meinung nach — aus den mikroskopischen Beobachtungen ziehen:

a) Ein Stärkekorn kann nicht als eine homogene Phase (im Sinne der Phasenlehre) betrachtet werden, sondern die einzelnen Schichten eines Korns haben sehr verschiedene Resistenz gegen Erhitzen.

b) Diese Inhomogenität ist in den einzelnen Stärkearten verschieden stark; bei den untersuchten Mustern war die Inhomogenität am größten bei Kartoffelstärke, am kleinsten bei Tapiokastärke. Die relativ große Homogenität der Teile des Stärkekorns ist eine charakteristische Eigenschaft der Tapiokastärke.

c) Große und kleine Stärkekörner verhalten sich verschieden resistent gegen Erhitzen.

d) Es ist anzunehmen, daß ähnliche Inhomogenitäten schon vor dem Erhitzen in den natürlichen Stärkekörnern bestehen, und daß sie sich bei jeder chemischen Umsetzung der Stärke (ohne Verlust der Kornstruktur) geltend machen werden (z. B. Behandlung mit verdünnten Säuren, mit Oxydationsmitteln usw.). Aber bei der Röstdextrinbildung machen sich dieselben auffällig stark geltend.

e) Beim Erhitzen der trockenen Stärke wird die Substanz um so stärker angegriffen, auf je höhere Temperatur erhitzt worden ist. Dabei wird sie wasserlöslich. Sie bleibt aber auch in löslicher Form phosphorsäurehaltig.

f) Die Teile der Stärke, welche im mikroskopischen Bilde ungelöst bleiben, bzw. stark quellen, stimmen überein mit denjenigen, welche in der „Löslichkeitskurve" ungelöst bleiben.

g) Die Teile des Stärkekorns, die ungelöst bleiben, aber eine ausgesprochene tangentiale Quellung aufweisen, haben durch das Erhitzen ein erhöhtes Quellungsvermögen in kaltem Wasser

bekommen. In dem Falle der Röstdextrine wissen wir praktisch sicher — während es bei der Verkleisterung vorläufig unentschieden bleibt — daß das Vermögen der Schichten, stark und vorwiegend in tangentialer Richtung zu quellen, direkt oder indirekt die Folge dieser chemischen Änderung der Stärkemoleküle ist.

Es erhebt sich die Frage, wie diese ausgesprochene tangentiale Quellung im Falle des Röstdextrins zu erklären ist. Sie läßt sich zur Zeit noch nicht mit Sicherheit beantworten. Ein gewisser Zusammenhang mit der radialen Anordnung der Micellen in den Schichten muß aber bestehen.

Nachschrift.

Infolge der Krankheit von Herrn Dr. J. R. Katz wurde die Drucklegung dieser Arbeit sehr verspätet. Leider hat uns seitdem die Nachricht des Verscheidens meines verehrten Lehrers getroffen. In großer Dankbarkeit werde ich mich immer seiner Freundschaft und seines stetigen Interesses an meiner Arbeit erinnern.

N. P. Badenhuizen jr.

Glimmlichtelektrolyse. VII[1]).

Die katalytische Beeinflußbarkeit der Elektrodenvorgänge insbesondere durch Chlorwasserstoffsäure.

Von

Alfons Klemenc und **Hans Kalisch.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 4. 38.)

Es wird gezeigt, daß auch bei der Glimmlichtelektrolyse die Elektrodenvorgänge durch Stoffe schon in kleiner Konzentration, so wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse, beeinflußt werden können.

1. Bei der Oxydation 2 norm. H_2SO_4 mit Hilfe der Glimmlichtelektrolyse bewirkt ein Gehalt von 10^{-3} Mol HCl/l bereits einen erheblichen Rückgang der Ausbeute, die bei zunehmendem Gehalt noch weiter abnimmt.

2. Fluorwasserstoff ist ohne Wirkung, Kaliumsalz steigert die Ausbeute.

3. Chlorwasserstoff hemmt die Reaktion: $2\,H_2SO_4 + 2\,H = H_2S_2O_8 + 2\,H_2$.

4. Es wird auf den markanten Unterschied hingewiesen, den genannte Halogenwasserstoffsäuren bei der gewöhnlichen Elektrolyse (genannt Wandelektrolyse) ausüben. Ferner wird gezeigt, daß polarer atomarer Sauerstoff sehr reaktionsträge bei der Glimmlichtelektrolyse entwickelt wird.

5. Die Auffindung des katalysierbaren Elektrodenvorganges führt wieder zur Erkenntnis, daß die Oxydation der Schwefelsäure in der Flüssigkeitsphase vor sich geht, und zwar müssen alle Elektrodenvorgänge in einem unsichtbar dünnen Film ablaufen, der sich an der Flüssigkeitsoberfläche, auf welcher der Glimmbogen steht, ausbildet.

6. Durch den Chlorwasserstoffgehalt ($2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) der 2 norm. H_2SO_4 wird der Anodenfall um 23 Volt vermindert, der Kathodenfall um 12 Volt erhöht.

In den bisher durchgeführten Untersuchungen über Glimmlichtelektrolyse (G.E.) ist gesagt worden, daß die beobachteten Reaktionen am besten zu erklären wären, wenn man die Bildung von energiereichen Wassermolekeln annimmt; wo sich indessen ihre Quelle befindet, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Es ist auch einigermaßen unsicher, ganz besonders bei der Schwefelsäure als Elektrolyt, ob die Reaktion im Gasraum oder in der Lösung verläuft, obgleich, wie schon früher erwähnt, wegen der großen Tem-

[1]) I.: Z. Elektrochem. **20** (1914) 485. II.: Z. physik. Chem. **130** (1927) 378. III.: Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 385. Z. Elektrochem. **37** (1931) 742. IV.: Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 343. V.: Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 359. VI.: Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 1.

peraturempfindlichkeit der gebildeten Oxydationsprodukte jene nur in der Lösung erfolgen könnte. Zur Klärung dieser und noch vieler anderer Fragen sind deshalb weitere Versuche gemacht worden. Einige zusammenhängende Ergebnisse sollen hier mitgeteilt werden.

Man bemerkt niemals (von sekundären Einflüssen abgesehen) an der Stelle, wo der Glimmfleck auf der Flüssigkeitsoberfläche sitzt[1]), eine Gasentwicklung, die hier doch sicher zu Folge des polaren Vorganges immer auftreten muß. Es ist deshalb zu erwarten, daß sich die polaren und apolaren Vorgänge in einem sehr dünnen unsichtbaren Film, der sich auf der Elektrolytoberfläche ausbildet, abspielen werden. Es wäre sehr interessant zu wissen, ob dieser Film stabil ist, oder ob er ständig wegdiffundiert und immer neu gebildet wird. Dieser Film ist gleichsam die Umkehrung des Filmes, der sich auf einer Metallelektrode ausbildet, denn bei der elektrodenlosen Elektrolyse kann sein Platz nur auf der Flüssigkeitsoberfläche sein. Bei der Wandelektrolyse (W.E.) ist dieser auf der Metallfläche sich ausbildende Film für alle Elektrodenvorgänge verantwortlich. Liegt bei einer gewöhnlichen Elektrolyse, die wir immer als W.E. bezeichnen wollen, der Fall vor, daß geringe fremde Molekeln den Elektrodenvorgang beeinflussen, so ist dieser Einfluß selbstverständlich in den Film zu verlegen, in welchem die fremden Molekeln vorhanden sein müssen.

Es ist daher für das Verständnis der Vorgänge bei der G.E. sehr zu begrüßen, daß auch hier eine katalytische Beeinflussung der Reaktion an den Flüssigkeitselektroden zu beobachten ist. Es rückt dadurch der Vorgang bei der G.E. an das Erscheinungsgebiet, wie es bei der W.E. vorliegt, auch in diesem Verhalten nahe heran.

Die Untersuchungen der Oxydation 2 norm. H_2SO_4 bei Gegenwart von Chlorwasserstoff haben gezeigt, daß dieser das Ausmaß der Oxydation ungemein stark heruntersetzt. Schon ein Gehalt von 10^{-3} Mol HCl/l und weniger macht sich deutlich bemerkbar. Man könnte dieses Verhalten als ein Anzeichen dafür ansehen, daß die Oxydation der Schwefelsäure wirklich nur in der Lösung vor sich gehen kann, denn die Chlorwasserstoff-Tension so verdünnter Lösungen ist praktisch Null. So lange jedoch über die Stabilität des erwähnten Films nichts bekannt ist, kann jeder Schluß in dieser Richtung nur

[1]) Diese Stelle bezeichnen wir allgemein als Elektrode der G.E., sie ist natürlich nur durch die Phasengrenze Gas—Flüssigkeit gegeben und in diese zu verlegen.

Vermutungen ausdrücken. Es sind indessen Anzeichen vorhanden, daß ein sich ausbildender Film unter dem Einfluß der zur Verfügung stehenden hohen Wärmeenergie nicht direkt verdampft. Denn wäre dies der Fall, so müßten im Gasraum Bestandteile der Lösung vorhanden sein, welche den Gleichgewichtsdruck über der Lösung weit überschreiten, was anscheinend nicht der Fall ist. So findet man bei der G.E. einer gesättigten Kaliumchloridlösung, wenn das Gas (Anode im Gasraum) ständig scharf abgepumpt wird und durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfriertasche geleitet wird, daß in dieser kaum Spuren von Chlor oder Chlorionen nach längerer Elektrolysendauer nachweisbar sind.

Die Auffindung dieser katalytischen Wirkung für den Vorgang der G.E. ist von Bedeutung für die Klärung der heute gewiß noch sehr undurchsichtigen Elektrodenvorgänge. Obgleich die G.E. und die W.E. sich physikalisch stark voneinander unterscheiden, so ist dieser Unterschied chemisch nicht so groß, wenn man bedenkt, daß ja doch alles Geschehen nur über die geladenen und ungeladenen Spaltprodukte des Wassers gehen muß, die zu überblicken nicht aussichtslos erscheint.

Experimentelles und Ergebnisse.

Die Bezeichnung ist in der Abhandlung V. angegeben. Zur ersten Orientierung sei nur wiederholt:

$s_1 = H_2O_2$ $\qquad S = s_1 + s_2 + s_3$

$s_2 = H_2SO_5$ $\qquad {}^0/_0S = 100\,S/o_c$

$s_3 = H_2S_2O_8$ $\qquad o_c =$ aufgewendete Coulomb.

Alle Größen bedeuten Kubikzentimeter Sauerstoff (0° C, 760 mm *Hg*).

Die verwendete Anordnung war die gleiche, wie sie in VI. beschrieben ist. Die analytische Bestimmung der Oxydationsprodukte Hydroperoxyd, Carosäure und Peroxyschwefelsäure erfolgte wie immer nach A. Bayer und V. Villiger[1]). Es wurde auch die Methode von K. Gleu[2]) verwendet. Es zeigte sich, daß zwischen diesen beiden Methoden zwar keine volle Übereinstimmung besteht, letztere ist genauer, doch ist die erstgenannte bequemer und entspricht der angestrebten Genauigkeit. Zu der Gasanalyse ist nichts Neues zu sagen.

---

[1]) A. Bayer und V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 853.

[2]) K. Gleu, Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931) 61.

I. Die Oxydation 2 norm. H_2SO_4 bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Um einen direkten Vergleich zur Verfügung zu haben, ist zuerst im verwendeten Elektrolysengefäß 2 norm. H_2SO_4 elektrolysiert worden.

Anode im Gasraum, Temperatur des Elektrolyten 8° C, Elektrolytmenge 200 cm³, Stromstärke 60 mA.

Tabelle 1.

V. Nr.	o_c	s_1	s_2	s_3	% S
17	10·3	5·4	14·3	3·7	228
30	10·4	5·6	16·0	3·9	253
45	10·4	5·6	15·3	3·3	234
10	10·6	5·6	14·9	4·0	230

Unter ganz den gleichen experimentellen Bedingungen ergibt die Elektrolyse einer Lösung von 2 norm. H_2SO_4 mit einem Gehalt von 10^{-3} Mol HCl/l:

Tabelle 2.

V. Nr.	o_c	s_1	s_2	s_3	% S
27	10·2	1·3	5·2	2·2	85
28	10·4	1·3	4·3	2·2	74
29	10·2	1·3	5·0	2·2	83

Man bemerkt sofort den enormen Rückgang der Gesamtoxydation, welche sich in dem Wert % S ausdrückt. Ferner sieht man, daß sich der Rückgang besonders stark bei der Carosäure (s_2) und dann bei Wasserstoffsuperoxyd (s_1) ausprägt, während bei der Peroxyschwefelsäure (s_3) der Rückgang verhältnismäßig am geringsten ist.

Steigert man die Molkonzentration des Chlorwasserstoffes um das 10fache, so sinkt die Oxydation noch weiter:

Elektrolyt: 2 norm. H_2SO_4, 10^{-2} Mol HCl/l, sonst gleich wie in Tabelle 1.

Tabelle 3.

V. Nr.	o_c	s_1	s_2	s_3	% S
24	10·5	0	2·0	0·6	25
25	10·4	0	2·2	0·9	31
26	10·3	0	2·1	1·0	30

Man sieht, daß sich nun fast kein Hydroperoxyd mehr bildet.

Es sind weitere Lösungen des gleichen Elektrolyten mit noch größerem Gehalt an Chlorwasserstoff untersucht worden. Das Ergebnis ist in dem folgenden Kurvenbild (Fig. 1) dargestellt.

Demnach steigt der Wert für Hydroperoxyd bei einer Konzentration größer als 10^{-2} Mol HCl/l wieder an. Während Perschwefelsäure überhaupt nicht mehr gebildet wird, tritt doch noch eine, wenn auch geringe Bildung an Caro-Säure auf.

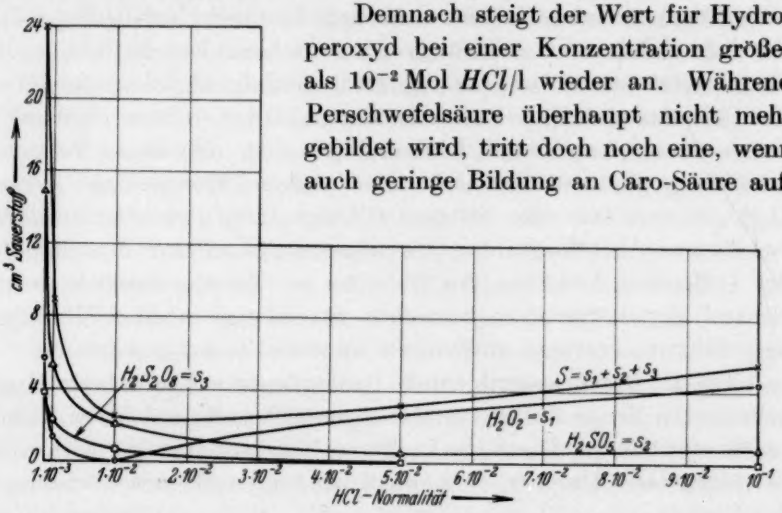


Fig. 1. Oxydation einer 2 norm. H_2SO_4 im Kathodenfall bei verschiedenem Gehalt an Chlorwasserstoff.

Dieser Einfluß des Chlorwasserstoffes auf die Oxydation des Glimmlichtes ist von der Polung unabhängig. Im Kurvenbild (Fig. 2) sind diesbezügliche Versuche zusammengestellt, die sich ergeben, wenn die Kathode im Gasraum ist, die Oxydation also im Anodenfall vor sich geht. Diese Versuche sind sonst unter ganz denselben experimentellen Bedingungen wie die im Kathodenfall

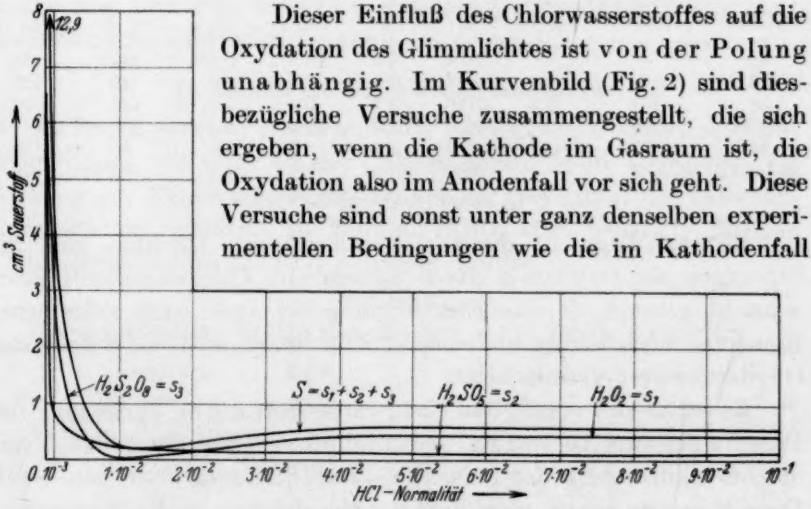


Fig. 2. Oxydation einer 2 norm. H_2SO_4 im Anodenfall bei verschiedenem Gehalt an Chlorwasserstoff.

durchgeführt worden. Der Verlauf der Kurve ist, wie man sieht, ganz analog wie in Fig. 1.

Es ist nun versucht worden, soweit es möglich ist, einen Einblick in den Mechanismus des Chlorwasserstoff-Einflusses auf die Oxydation der Schwefelsäure zu gewinnen. Da ganz besonders die Bildung der Perschwefelsäure zurückgedrängt wird, wäre es möglich anzunehmen, daß Chlorwasserstoff die Reduktion der gebildeten Säure bei der G.E. durch einen katalytischen Einfluß begünstigt. Ob dieses Verhalten wirklich möglich ist, läßt sich leicht prüfen. Man gibt zu 2 norm. H_2SO_4 im vorhinein eine bestimmte Menge Ammonpersulfat und sieht zu, inwieweit bei Zusatz von Chlorwasserstoff und ohne denselben bei der G.E. eine Änderung des Gehaltes an Perschwefelsäure in der elektrolysierten Säure zu bemerken ist. Einige in dieser Richtung ausgeführten Versuche enthält die folgende Zusammenstellung:

2 norm. H_2SO_4, experimentelle Bedingungen wie in Tabelle 1 angegeben. Die Menge des zugesetzten Ammonpersulfates wird in Kubikzentimeter Sauerstoff, welche in 200 cm³ Elektrolytlösung vorhanden ist, angegeben. Unter (s_3) steht die Zunahme an Perschwefelsäure in der Lösung.

Tabelle 4.

	Zusatz							
	$(NH_4)_2S_2O_8$	HCl						
V. Nr.	(cm³)	Mol/l	o_c	s_1	s_2	s_3	% S	a
45	—	—	10·4	5·6	15·3	3·3	234	135
23	—	0·1	10·7	3·9	0·4	0	40	127
36	3·1	0·1	10·0	3·6	0·6	+0·10	43	92?
37, 44	3·0	—	10·0	4·6	12·3	+3·2	200	134; 147
38	7·3	0·1	10·1	4·1	0·9	+0·9	60	136
39 bis 42	7·3	—	10·1	6·5	9·9	+1	160	70*

* In dieser Reihe Mittelwerte.

Bemerkung. In diesen Versuchsgruppen machten sich die Störungen der Oxydation durch Spuren von Chlorwasserstoff unerwünscht geltend, da das Elektrolysengefäß auch nach gründlicher Reinigung noch immer hinreichend *HCl*-Spuren enthielt, welche den Oxydationswert verminderten.

Es ergibt sich somit, daß Chlorwasserstoff keine Zersetzung der Perschwefelsäure hervorruft, sein Einfluß sich deshalb lediglich auf die Zurückdrängung der Perschwefelsäurebildung erstrecken wird. Diese Versuche zeigen auch, daß Perschwefelsäure in den Konzentrationen $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l unter den gewählten Bedingungen der G.E. nicht reduziert wird oder, richtiger ausgedrückt, ihre Konzentration bei-

behält. Übrigens bleibt alles von S. 94 bis S. 96 Angegebene unverändert, wenn die Stromstärke auf 120 mA erhöht wird. Daß übrigens eine sekundäre Zersetzung der Perschwefelsäure kaum stattfinden kann, ergibt sich auch nach den Versuchen der letzten Tabelle dadurch, daß in der Lösung die Menge der Caro-Säure ebenfalls klein ist.

Es wäre noch möglich anzunehmen, ein Einfluß des Chlorwasserstoffes sei deshalb vorhanden, weil eine Oxydation desselben zu Sauerstoffchlorsäuren eintreten könnte. Diese Annahme ist schon deshalb sehr unwahrscheinlich, weil, wie oben bereits angegeben, der Einfluß unabhängig von der Polung ist. Es sind auch in diesbezüglichen Versuchen keine Andeutungen für die Bildung von Chlorsauerstoffsäuren gefunden worden. Wie Herr Dr. Eder schon vor längerer Zeit feststellen konnte, ergibt sogar die G.E. einer 1 norm. *HCl*-Lösung keine Oxydation zu einer Chlorsauerstoffsäure, es war nur Hydroperoxyd nachzuweisen. Schon früher (VI) ist angegeben worden, daß der apolare Vorgang der Knallgasbildung dann besonders in den Vordergrund tritt, wenn in der Lösung wenig geschieht. Diese Regel ist auch bei der mit Chlorwasserstoff katalysierten Elektrolyse der Schwefelsäure erfüllt. Versuche 38 bis 42. Gleiches findet man im Anodenfall. Freilich sind die Zahlen für das Knallgas starken Schwankungen (deren Ursachen zum Teil bekannt sind) unterworfen, so daß man hier trotz der vielen einzelnen Untersuchungen kein ganz abschließendes Bild erhalten kann.

II. Einfluß der Fluorwasserstoffsäure.

Es ist im gleichen Apparat, unter ganz gleichen experimentellen Bedingungen, wie oben bei der Chlorwasserstoffsäure angegeben, die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf die Oxydation der Schwefelsäure studiert worden. In 2 norm. H_2SO_4 sind bekannte Mengen Kaliumhydrofluorid (KHF_2) aufgelöst worden.

Tabelle 5.

Die experimentellen Bedingungen dieselben wie in Tabelle 1 angegeben.

V. Nr.	Elektrode im Gasraum	KHF_2 Mol/l	o_c	s_1	s_2	s_3	% S
45	Anode	—	10·4	5·6	15·3	3·3	234
73	„	0·01	10·4	5·1	18·4	6·1	284
75	„	0·1	10·5	3·4	14·1	5·5	219
67	Kathode	—	20·8	0	6·5	6·4	62
69	„	0·001	20·0	0·3	2·2	2·2	24
71	„	0·01	20·5	0·1	8·1	8·1	79
76	„	0·1	20·7	0	3·5	7·3	52

Es folgt aus den Ergebnissen dieser Versuche, daß die Fluorwasserstoffsäure jedenfalls die Oxydation der Schwefelsäure im Gegensatz zur Chlorwasserstoffsäure nicht hemmt. Man könnte vorerst (Versuch 73 und 71) ableiten, daß hier auch eine Steigerung der Oxydationsausbeute vorliegt. Das Ergebnis ist jedoch noch dahingehend zu überprüfen, inwieweit ein katalytischer Einfluß des Kaliums in Kaliumhydrofluorid eine Rolle spielen könnte. Es wurde Kaliumhydrosulfat ($KHSO_4$) in 2 norm. H_2SO_4 aufgelöst und die gleiche Konzentration in Mol/l gewählt wie bei Kaliumhydrofluorid.

Tabelle 6.

Anode im Gasraum, sonst alles ebenso wie in Tabelle 1.

V. Nr.	$KHSO_4$ Mol/l	o_c	s_1	s_2	s_3	% S
45	—	10·4	5·6	15·3	3·3	234
78	0·01	10·5	5·7	17·9	5·2	274
73	0·01	10·4	5·1	18·4	6·2	284

Demnach besitzt das Kalium eine die Oxydation positiv katalysierende Eigenschaft. Nach diesem Ergebnis kann man mithin noch ergänzend feststellen, daß dem Fluor bei der G.E. kaum ein Einfluß auf die Oxydation 2 norm. H_2SO_4 zuzuschreiben ist.

III. Weitere Ergebnisse.

1. Die Anwesenheit von Chlorwasserstoff in 2 norm. H_2SO_4 bewirkt, wie gezeigt worden ist, allgemein einen sehr erheblichen Rückgang der Oxydation bei der G.E. Wie aus den entsprechenden Tabellen zu ersehen, ist, wenn die Anode im Gasraum sich befindet,

$$o_c > S = s_1 + s_2 + s_3.$$

Es ist also Sauerstoff im Überschuß im Gasgemisch vorhanden, das an der Anode abgepumpt wird. Eine Berechnung von

$$Sg = o_c + b/2 + d/4$$

(Anode im Gasraum, in der Lösung nur Oxydation.) Abh. IV. S. 349, ist in einem solchen Falle natürlich nicht möglich. Bei dieser Gelegenheit muß auch die Betrachtung über die Rolle des Sauerstoffes bei der G.E. in V., S. 361 bis 362 richtiggestellt werden. Diese letzte Gleichung kann nicht entscheiden, ob die Oxydation in der Lösung polar oder apolar erfolgt. Man kann dies etwa folgendermaßen einsehen. Es betragen die Kubikzentimeter Wasserstoff und Sauerstoff,

welche durch die apolare Zersetzung des Wassers gebildet werden, α_{H_2} bzw. $(\alpha/2)_{O_2}$, die des polar entwickelten Sauerstoffes o_c. Werden nun in der Lösung S Kubikzentimeter durch die Oxydation aufgenommen, so ist nach dem Vorgang bei der Analyse des Elektrolysengases (Entfernung des Knallgases durch Explosion) die Menge b des vorhandenen Wasserstoffes

$$b = \alpha_{H_2} - 2[o_c + (\alpha/2)_{O_2} - S].$$

Nach diesem Ausdruck kann man nicht entscheiden, inwieweit polarer (o_c) oder apolarer $[(\alpha/2)_{O_2}]$ Sauerstoff für den Sauerstoffgehalt S in der Lösung herangezogen worden ist. Wie man aus der letzten Gleichung sieht, kann, sobald $o_c > S$ ist, der Fall eintreten, daß

$$2[o_c + (\alpha/2)_{O_2} - S] > \alpha_{H_2}$$

wird. Dann ergibt sich ein Überschuß von Sauerstoff in dem Elektrodengas.

2. Es läßt sich weiter ein tieferer Einblick in den Mechanismus der Elektrodenvorgänge bei der G.E. durch folgende Betrachtung gewinnen: Wie schon häufig ausgeführt, ist der wichtigste Vorgang bei der Glimmlichtoxydation der 2 norm. H_2SO_4 die Reaktion

$$2H_2SO_4 + 2H = H_2S_2O_8 + 2H_2.$$

Diese liefert hauptsächlich den in der Lösung gebundenen „aktiven" Sauerstoff (in H_2O_2, H_2SO_5, $H_2S_2O_4$); befindet sich die Kathode im Gasraum, so oxydiert nach derselben Gleichung auch der polare Wasserstoff. Auf diese Weise kommt hier also ein zusätzlicher Beitrag zur Oxydation zustande. Nachdem ein katalytischer Einfluß der Chlorwasserstoffsäure vorliegt, ist es klar, daß dieser, sobald er sich auf den apolaren Vorgang erstreckt, von der Polung unabhängig sein muß. Wir haben oben die experimentelle Tatsache zu verzeichnen gehabt, daß Chlorwasserstoffsäure besonders die Bildung der Peroxyschwefelsäure hemmt. Ist dies der Fall, dann ist zu erwarten, wenn die Kathode sich im Gasraum befindet, daß die Oxydation durch chlorwasserstoffhaltige 2 norm. H_2SO_4 im Verhältnis zu reiner Schwefelsäure besonders stark zurückgedrängt wird. Bisher (V. und VI.) ist nun gefunden worden, daß das Verhältnis des Ausmaßes der Oxydation an der Anode [im Kathodenfall, $(\%S)_{Kf}$] zu dem an der Kathode [im Anodenfall, $(\%S)_{Af}$]

$$\frac{(\%S)_{Kf}}{(\%S)_{Af}} \approx 4 \text{ bis } 5$$

beträgt. Sinkt nun durch die negative Katalyse des Chlorwasser-

stoffes die Oxydation an der Kathode ganz besonders stark, so muß genanntes Verhältnis zunehmen. Experimentell wird dies tatsächlich gefunden, wie die folgende Tabelle übersichtlich ausdrückt:

Oxydation 2 norm. H_2SO_4 im Anoden- bzw. Kathodenfall bei verschiedenem Gehalt an Chlorwasserstoffsäure (Durchschnittswerte).

HCl Mol/l	% S		$(\% S)_{Kf}/(\% S)_{Af}$
	Anodenfall	Kathodenfall	
—	40	200	5
10^{-3}	19	80	4
10^{-2}	1	26	26
$5 \cdot 10^{-2}$	2	30	15
10^{-1}	3	40	13

Die Zunahme des Wertes $(\% S)_{Kf}/(\% S)_{Af}$ könnte auch eintreten, wenn die polare Oxydation an der Anode (im Kathodenfall) größer wäre als bei chlorwasserstofffreien Lösungen. Die Versuche zeigten jedoch, daß eine polare Oxydation auch unter diesen Umständen kaum stattfinden dürfte. Das ließ sich folgendermaßen einsehen: Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen müssen die pro Zeiteinheit gebildeten Kubikzentimeter von apolarem Wasserstoff konstant sein, da die oxydierbare Elektrolytmenge groß, ihre Konzentration demnach konstant gesetzt werden kann. Ebenso muß selbstverständlich die pro Zeiteinheit entwickelte Menge an polarem Sauerstoff konstant sein, sobald dieser nicht oxydiert[1]). Wenn man nun bei einer Elektrolyse das im gleichen Zeitabschnitt entwickelte Gas nacheinander sammelt, so müßte unter diesen Umständen in jeder so abgeteilten Gasmenge die gleiche Menge Sauerstoff vorhanden sein.

Wie Versuche ergeben haben, ist dies auch tatsächlich der Fall. Die Sauerstoffmenge war im ersten Drittel nahezu ebenso groß wie im zweiten und letzten Drittel jeden Versuches.

[1]) Wenn polarer Sauerstoff oxydieren würde, so müßte zu Beginn der Elektrolyse ein größerer Verbrauch festzustellen sein als später. Denn es ist eine schon vielfach bei der G.E. der Schwefelsäure festgestellte Tatsache, daß der Wert für die Oxydation % S um so höher liegt, je kürzer die Elektrolysendauer ist, demnach bald eine gewisse Sättigung an aktivem Sauerstoff in der Lösung vor sich geht.

Es sei aus einer Versuchserie herausgegriffen: Elektrolyt 2 norm. H_2SO_4, Stromstärke 60 mA, Anode im Gasraum, sonstige experimentelle Bedingungen so wie oben in Tabelle 1 angegeben.

Dauer der Elektrolyse (Min.)	5	10	20	35
% S	340	280	200	130

Wie aus den Ausführungen, S. 94, zu ersehen ist, wäre diese polare Oxydation, auch wenn sie stattfände, nur gering. Bei einem Gehalt von 10^{-2} Mol HCl/l, bei welchem anscheinend die polare Oxydation am günstigsten ist, könnte sie höchstens 30% des coulometrisch entwickelten Sauerstoffes ausmachen. Nachdem sicher auch apolare Oxydation stattfinden wird, ist die polare Oxydation jedenfalls noch kleiner. Es lassen diese experimentellen Tatsachen nicht entscheiden, ob bei reiner 2 norm. H_2SO_4 polare Oxydation vorkommt oder nicht. Wenn man jedoch bedenkt, daß die Oxydation der Schwefelsäure bei der W.E. von Chlorwasserstoff sehr erheblich gesteigert wird, so könnte man erwarten, daß dies auch bei der G.E. der Fall sein wird, so daß bei chlorwasserstofffreien Lösungen die polare Oxydation noch geringer sein wird, als oben gefunden worden ist. Wir kommen daher zu dem gleichen Ergebnis, wie es in Abhandlung V. (hier aber noch nicht berechtigt!) und VI. ausgedrückt worden ist, daß der polare Sauerstoff bei der G.E. der Schwefelsäure, wenn überhaupt, so doch nur sehr träge zu oxydieren vermag.

3. Nach K. Elbs und O. Schönherr[1]), E. Müller und Schellhaas[2]) steigern bei der W.E. Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure (Konz. 10^{-3} bis 10^{-2} Mol/l) die Oxydation an der Anode, der 4 norm. H_2SO_4 zu Peroxyschwefelsäure um ein Vielfaches. Ebenso wirken Ammonium—Kalium und Aluminium-Salze. Vergleicht man den Einfluß, den Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff auf die Oxydation bei der G.E. (Anode im Gasraum) ausüben, so findet man interessanterweise, daß diese beiden Stoffe sich ganz verschieden verhalten.

Übersichtlich zusammengestellt hat man das folgende Bild:

Katalysator	G.E.	W.E.	
HCl	negativ	stark positiv	
HF	unwirksam	positiv	
Kaliumsalz . .	positiv	positiv	siehe oben S. 98.
Aluminiumsulfat	unwirksam	positiv	[3])

Auffallend ist es, daß Fluorwasserstoff bei der G.E. unwirksam ist. E. Müller (loc. cit.) hat gefunden, daß auch bei der W.E. von

[1]) K. Elbs und O. Schönherr, Z. Elektrochem. **2** (1895) 245. [2]) E. Müller, Z. Elektrochem. **10** (1904) 778. E. Müller und H. Schellhaas, Z. Elektrochem. **13** (1907) 257. [3]) Nach hier nicht näher ausgeführten Versuchen.

Alkalisulfaten die positiv-katalytische Wirksamkeit der Fluorwasserstoffsäure zuweilen ganz verschwindet. Nach dem Vorgebrachten bleibt deshalb die Frage offen, ob hier tatsächlich die angegebene sekundäre Veränderung der Platinanode die Ursache dieses Verschwindens der katalytischen Wirkung ist oder ob direkte katalytische Einflüsse eine Rolle spielen, die sich bei der G.E. nicht vorfinden und zuweilen auch bei der W.E. auftreten können. Das Kalium hat (wohl als Kaliumion) sowohl bei der G.E. als auch bei der W.E. die gleiche positive katalytische Wirkung.

Es sieht demnach so aus, als ob die Chlorwasserstoffsäure (oder das Chlorion) die Bildung der Peroxyschwefelsäure nach der Gleichung:

$$2H_2SO_4 + 2H = H_2S_2O_8 + 2H_2$$

allein negativ katalytisch zu beeinflussen imstande ist.

4. Der hervorragende Einfluß der Chlorwasserstoffsäure auf die Oxydation der 2 norm. H_2SO_4 bei der G.E. wird auch durch eine Änderung des Kathoden- und Anodenfalles angezeigt. Bei denselben experimentellen Bedingungen, wie sie in den vorliegenden Versuchen angewendet wurden, beträgt über 2 norm. H_2SO_4 der Kathodenfall 435 ($\pm$ 0·5), der Anodenfall 63 ($\pm$ 5) Volt. Über einer 2 norm. H_2SO_4 mit einem Gehalt von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol HCl/l beträgt er 447 ($\pm$ 0·5) bzw. 40 ($\pm$ 5) Volt. Demnach bewirkt der Chlorwasserstoff ein Steigen des Kathodenfalles um 12 Volt und ein Absinken des Anodenfalles um 23 Volt. Auf die entsprechenden Messungen und die Auswertung dieser Größen wird in einer folgenden Mitteilung (mit Herrn Ing. Heinz Milleret) eingegangen werden.

In vorliegender Arbeit haben wir Unterstützungen anstreben müssen. Sie sind uns von privater Seite und ganz besonders von der Gemeinde Wien, E-Werk, zuteil geworden. Herrn Direktor Ing. R. Beron haben wir dafür herzlichsten Dank auch hier auszusprechen.

Wien, Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Technischen Hochschule.

Die akute Zinnpest. II.

Von

Ernst Cohen und **W. A. T. Cohen-de Meester.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 38.)

In der hier beschriebenen Untersuchung wurde dargetan, daß bei der Erzeugung der akuten Zinnpest in Zinn, welches Spuren Aluminium enthält, der HEYN-WETZEL-Effekt eine Rolle spielt.

Einleitung.

In unserer ersten, mit J. LANDSMAN veröffentlichten Abhandlung[1]) über die akute Zinnpest führten wir den Nachweis, daß die enorme Verzögerung, welche die Umwandlung des weißen Zinns in das graue häufig erfährt, dem Vorhandensein äußerst geringer Spuren gewisser Metalle (*Bi*, *Pb*, *Sb*) zuzuschreiben ist, und daß der Zusatz äußerst geringer Mengen Aluminium (z. B. 0·001 bzw. 0·01 Gew.-%) zum deformierten, bzw. nichtdeformierten Zinn die Umwandlungsgeschwindigkeit desselben derart erhöht, daß eine „akute" Zinnpest eintritt, welche in wenigen Stunden zur völligen Disgregation des weißen Zinns zu führen imstande ist. Auch wurde auf die Bedeutung hingewiesen, welche diesen Erscheinungen für das Studium der Polymorphie anderer Metalle zukommt. Die in vorliegender Abhandlung beschriebene Untersuchung befaßt sich mit der Lösung der Frage: Wie läßt sich die so stark beschleunigende Wirkung solch minimaler Aluminiumzusätze erklären?

1. Wirkt mechanisch beigemengtes Aluminium beschleunigend?

1. Zunächst war die Frage zu beantworten, ob die Umwandlung des weißen Zinns in das graue auch durch mechanisch beigemengtes Aluminium beschleunigt wird oder ob dies nur dann der Fall ist, wenn, wie in unseren früheren Untersuchungen, die beiden Metalle als Legierung vorliegen. Vorausgeschickt sei, daß sämtliche in vorliegender Abhandlung zu beschreibenden Versuche, wenn gegenteiliges

[1]) J. LANDSMAN, Proc. Acad. Amsterdam **40** (1937) 746; Z. physik. Chem. (A) **181** (1937) 124.

nicht bemerkt wird, mit dem früher (erste Mitteilung § 4) genannten spektroskopisch untersuchten reinen Zinn von HILGER (H.Z.) ausgeführt wurden, welches 99·996% Zinn enthielt.

Das zu den betreffenden Versuchen verwendete Aluminiumpulver enthielt, wie die Untersuchung ergab, welche Herr chem. cand. J. CHR. DE WIJS für uns ausführte, als Verunreinigung 0·5% Aluminiumoxyd, sowie eine Spur Eisen.

2. Die Versuche gestalteten sich nunmehr wie folgt: Einen Stab weißes H.Z. (Durchmesser 7 mm) walzten wir zu einem 0·9 mm dicken Streifen, entfetteten denselben durch Waschen mit Äther und stellten uns aus dem Metall 20 Plättchen von je 3 cm Länge her. 10 derselben brachten wir, jedes für sich, in ein Glasrohr, welches zugeschmolzen wurde. Mit den andern 10 Plättchen verfuhren wir genau so, nachdem wir dieselben durch Eintauchen in das Aluminiumpulver mit diesem Metall bedeckt hatten. Sodann brachten wir die 20 Röhrchen in unser Kältebad (−50° C). Täglich untersuchten wir, ob die Zinnpest eingetreten war. Es ergab sich, daß das Aluminium unter den beschriebenen Verhältnissen einen Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit nicht ausübt, mit anderen Worten, die Beschleunigung tritt nur dann auf, wenn das Zinn mit dem Aluminium legiert ist.

Bei unseren weiteren Studien zur Erklärung des Einflusses, den Aluminium auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Zinns ausübt, haben wir uns auf Grund des soeben Mitgeteilten, ausschließlich den Zinn—Aluminium-Legierungen zugewandt.

2. Der HEYN-WETZEL-Effekt.

3. Gelegentlich gewisser dilatometrischer Messungen am H.Z., welches mit 0·01 Gew.-% Aluminium (gleichfalls von HILGER, London, bezogen, spektrographisch untersucht, Reinheitsgrad über 99·99%) legiert war, beobachteten wir, daß sich in dem Kapillarrohr (bei 25° C) nach einiger Zeit Gasblasen zeigten. Als Dilatometerflüssigkeit war Heptan verwendet, welches während längerer Zeit mit P_2O_5 in Berührung gewesen war und das mit metallischem Natrium auch bei höherer Temperatur nicht die geringste Spur von Wasserstoff entwickelte, somit völlig wasserfrei war. Da wir vermuteten, daß das sich im Dilatometer entwickelnde Gas Wasserstoff sei, welcher sich eventuell aus Wasser in Berührung mit der Zinnlegierung entwickelt haben könnte, untersuchten wir zunächst, ob Näheres über das Verhalten der Zinn—Aluminium-Legierungen Wasser bzw. Wasserdampf

gegenüber bekannt war. Wir fanden, daß E. HEYN und E. WETZEL[1]) vor längerer Zeit eine Untersuchung nach dieser Richtung ausführten aus Anlaß der Tatsache, daß ein angeblich reines Zinn ungewöhnlich spröde war. Wir haben ihre Untersuchung, welche die Erklärung dieser Erscheinung bezweckte, wiederholt und konnten deren Ergebnisse an unseren Materialien in allen Punkten bestätigen. Auch zu diesen Versuchen verwendeten wir H.Z. sowie das Hilgersche Aluminium.

4. Werden Zinnstäbe von 7 mm Durchmesser mit 0·05, 0·10 bzw. 0·25 Gew.-% Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur zu Streifen von 0·2 mm heruntergewalzt, so sind dieselben unmittelbar nach dem

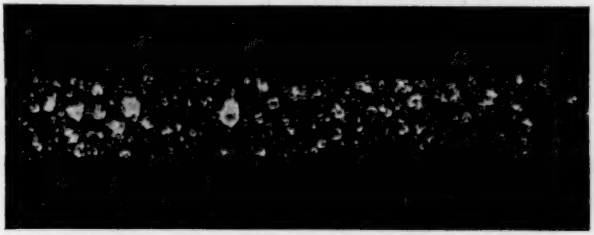


Fig. 1. Der HEYN-WETZEL-Effekt (natürl. Größe).

Auswalzen biegsam und geschmeidig, wie reines Zinn. Sie lassen sich zwischen den Fingern wie Papier zusammenknittern, ohne brüchig oder rissig zu werden. Läßt man sie an der Luft liegen, so werden sie mit der Zeit in zunehmendem Maße spröde, und zwar schließlich so, daß sie bei der geringsten Biegung wie Glas zerbrechen. Auf der Oberfläche der gewalzten Streifen entstehen nach kurzer Zeit zahlreiche metallische Aufblähungen (Fig. 1), deren Wand die Farbe des weißen Zinns aufweist. Durchbricht man diese Wand mit einem Messer, so erblickt man im Innern eine weiße Substanz (vgl. weiter unten).

Bringt man die Metallstreifen sofort nach dem Walzen in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator, so bleiben die beschriebenen Erscheinungen aus: das Metall ist selbst nach monatelangem Liegen völlig biegsam und glänzend, und auch die Warzenbildung ist nicht eingetreten. Setzt man das Material sodann der Einwirkung der (feuchten) Laboratoriumsluft aus, so treten die erörterten Erschei-

[1]) E. HEYN und E. WETZEL, Z. Metallkde **14** (1922) 335.

nungen ein. In Wasser bzw. in einer 1%igen Chlornatriumlösung läßt sich ein ungemein schnellerer Verlauf derselben beobachten.

5. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die hier erörterte Erscheinung, welche wir im folgenden mit dem Namen HEYN-WETZEL-Effekt (H.W.E.) bezeichnen werden, infolge der Zersetzung des Wassers durch die Zinn—Aluminium-Legierung eintritt, ein Vorgang, der bei aluminiumreichen Zinnlegierungen von W. CARRICK ANDERSON und G. LEAN[1]) eingehend studiert worden ist[2]).

Es bildet sich beim H.W.E. Wasserstoff sowie Aluminiumhydroxyd. Letzteres läßt sich nachweisen, indem man die Metallstreifen nach dem Walzen in Wasser legt. Die Flüssigkeit trübt sich infolge der Bildung des Hydroxyds, welches sich schließlich zu Boden setzt. Die Entstehung der genannten metallischen Aufblähungen (Fig. 1) erklärt sich durch die Bildung des Hydroxyds in dem Metall. Dieselbe ist von einer bedeutenden Volumenzunahme (etwa 10%) begleitet, welche eine Dehnung des Metalls hervorruft, die schließlich zum Reißen desselben und zum Austritt des Hydroxyds an die Metalloberfläche führt.

3. Die beschleunigende Wirkung des Aluminiums beim Auftreten der akuten Zinnpest.

6. Nach diesem Abstecher wenden wir uns wieder den oben (§ 3) beschriebenen Dilatometerversuchen zu. Falls das dabei entwickelte Gas von einer Wasserzersetzung durch das aluminiumhaltige Zinn herrührt, war die Frage zu beantworten, woher dieses Wasser stammte, da das Heptan, wie oben betont wurde, völlig wasserfrei war. Es lag auf der Hand, zu vermuten, daß das hier eine Rolle spielende Wasser[3]) der Legierung entstammte. Nun haben die Untersuchungen von TH. W. RICHARDS[4]) und seiner Mitarbeiter sowie die von VINAL und BOVARD[5]) und von ERNST COHEN und H. R. BRUINS[6]) den Beweis erbracht, daß es schwer hält, vollständig trockne Metalle darzustellen.

---

[1]) W. CARRICK ANDERSON und G. LEAN, B. A. Rep. **1901**, 606. Proc. Roy. Soc. London **72** (1903) 277. [2]) Vgl. auch D. HANSON und E. J. SANFORD, J. Inst. Metals **56** (1935) 43. [3]) Die in 50 g der 0·01 Gew.-% *Al* enthaltenden Legierung vorhandene Menge Aluminium wäre imstande, etwa 2·5 mg Wasser zu zersetzen und dabei etwa 3 cm³ Wasserstoff zu liefern. [4]) TH. W. RICHARDS und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 7, 675. [5]) VINAL und BOVARD, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 515. [6]) ERNST COHEN und H. R. BRUINS, Z. physik. Chem. **94** (1920) 443.

Dieselben enthalten stets, selbst wenn eine Trocknung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stattgefunden hat, geringe Mengen Wasser, deren Betrag von der Größenordnung 0·01 bis 0·001 Gew.-% ist. Durch Schmelzen des Metalls in einem neutralen, trocknen Gasstrom lassen sich diese Spuren entfernen. Unsere Zinn—Aluminium-Legierung war, bevor sie in das Dilatometer gegeben wurde, nicht allein mit der (nicht trocknen) Laboratoriumsluft in Berührung gewesen, sondern gleichfalls mit der Hand des Experimentators, als derselbe die längeren Metallstreifen in kleine Schnitzel zerteilte, um sie in das Dilatometer bringen zu können.

Zur näheren Kontrolle haben wir in 140 g Zinn die vorhandene Menge Wasser ermittelt, und zwar nach dem von Ernst Cohen und H. R. Bruins[1]) beschriebenen Verfahren. Wir fanden 7 mg Wasser (0·005%), eine Menge, welche 8·5 cm^3 Wasserstoff zu liefern imstande ist.

7. Nach Feststellung dieser Tatsachen ergibt sich nunmehr folgende Erklärung für die enorm beschleunigende Wirkung geringer Aluminiummengen bei der Umwandlung des weißen Zinns in die graue Modifikation. Bringt man, wie es in unseren diesbezüglichen Versuchen (erste Mitteilung) der Fall war, die gewalzte, bzw. gegossene Zinn—Aluminium-Legierung (in Glasröhren eingeschmolzen) in ein Kältebad (—50° C), so tritt zunächst der H.W.E. ein. Das Metall bläht sich auf, was stellenweise zu einer örtlichen Deformierung Anlaß gibt. Wie früher[2]) nachgewiesen wurde, wirken diese Deformierungszentren als ebensoviele Keime, an welchen die Umwandlung des weißen Zinns in das graue einsetzt, und von wo aus die Umwandlung dann infolge eintretender Impfung fortschreitet, d. h.: die Umwandlungsgeschwindigkeit des weißen Zinns wird durch die Bildung jener Zentren beschleunigt.

8. Ist diese Erklärung richtig, so ließe sich erwarten, daß die beschleunigende Wirkung des Aluminiums bei der Umwandlung des weißen Zinns in das graue nicht eintritt, falls die Legierung auch nicht die geringste Spur Wasser enthält, da dann ja der H.W.E. nicht auftreten kann. Daß solche Spuren bereits eine sehr ausgesprochene

[1]) Ernst Cohen und H. R. Bruins, Z. physik. Chem. **94** (1920) 443.

[2]) Ernst Cohen, W. A. T. Cohen-de Meester und A. K. W. A. van Lieshout, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 169. Ernst Cohen und A. K. W. A. van Lieshout, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 331; (A) **178** (1937) 221.

Wirkung zur Folge haben können, da sie ja hier zur Bildung von Keimen deformierten, weißen Zinns führen, ergibt sich unter anderem aus der von Wi. Ostwald[1]) festgestellten Tatsache, daß zur Stabilisierung metastabiler Gebilde bereits Keime von der Größenordnung 10^{-12} g genügen.

Wir versuchten somit eine völlig wasserfreie Zinn—Aluminium-Legierung (0·01 Gew.-% *Al*) herzustellen. Wie bereits oben (§ 6) betont wurde, gelingt dies nicht, wenn man ein festes Metall im Vakuum trocknet, wie auch in unserem Falle ein speziell dazu angestellter Versuch (Trockenmittel P_2O_5) ergab.

9. Sodann versuchten wir auch die letzten Spuren etwa vorhandenen Wassers folgendermaßen zu entfernen: Die vorher äußerlich getrockneten Metalle wurden in einer Kugel aus Pyrexglas zusammengeschmolzen, die vorher bis nahe zum Erweichen des Glases erhitzt und an der Hochvakuumpumpe evakuiert war. Die geschmolzene Legierung hielt man längere Zeit im Hochvakuum. Sodann schmolzen wir das Rohr zu und ließen die flüssige Legierung in das 6 mm weite Rohr fließen, das sich an der Glaskugel befand. Nach dem Erkalten zerschlugen wir das Rohr, schnitten den gebildeten Draht schnell in sechs Stücke, wobei jegliche Berührung mit der Hand vermieden wurde und gaben jedes Stück in ein zuvor hocherhitztes Glasrohr, das evakuiert und unter den nötigen Kautelen zugeschmolzen wurde, um das Eintreten feuchter Luft zu vermeiden. Im Parallelversuch mit sechs Stücken der Legierung derselben Zusammensetzung, welche aber nicht unter Ausschluß der feuchten Laboratoriumsluft dargestellt waren, ließ sich ein Unterschied in der Umwandlungsgeschwindigkeit bei $-50°$ C nicht nachweisen.

10. Nach diesem Ergebnis versuchten wir, unsere oben gegebene Erklärung in anderer Weise zu erhärten, und zwar, indem wir den Vorgang der akuten Zinnpest in zwei Teile zerlegten, die, jeder für sich, der Beobachtung zugänglich sind. Da aber das Eintreten des H.W.E. sich bei dem 0·01 Gew.-% *Al* enthaltenden Zinn mit dem bloßen Auge nicht wahrnehmen läßt (nur die Wasserstoffentwicklung im Dilatometer beweist, daß derselbe tatsächlich eintritt), verwendeten wir zu diesen Versuchen ein 0·25 Gew.-% *Al* enthaltendes Zinn, an welchem sich die den H.W.E. begleitenden Aufblähungen ohne weiteres beobachten lassen.

[1]) Wi. Ostwald, Z. physik. Chem. **22** (1897) 289.

Längere Streifen (0·2 mm dick) dieses Materials ließen wir an der Luft liegen, bis der H.W.E. sichtbar geworden war: das Metall zeigte an mehreren Stellen weiße, metallische Aufblähungen. Sodann brachten wir dasselbe in Glasrohre, welche (nicht getrocknete) Laboratoriumsluft enthielten, schmolzen dieselben zu und brachten sie in das Kältebad (−50° C). Bereits am nächsten Tage hatte sich die Zinnpest an den deformierten Stellen entwickelt.

11. Obwohl sich aus dem bisher Mitgeteilten ergibt, daß der H.W.E. an sich zur akuten Zinnpest zu führen imstande ist, kann erst eine neue Untersuchung zeigen, ob auch andere Vorgänge dabei eine Rolle spielen. Wir hoffen hierüber demnächst zu berichten und dann auch die beschleunigende bzw. verlangsamende Wirkung anderer Metalle in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
April 1938.

Die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aromatischen Halogenverbindungen.

Von

Konstanty Hrynakowski und **Maria Szmyt.**

(Poznań, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eigegangen am 28. 4. 38.)

Es wurden die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Zweistoffsystemen untersucht, die als eine Komponente Nitrobenzol, als zweite eine polare organische Halogenverbindung enthielten. Die Untersuchungen wurden ausgeführt, um festzustellen, ob und in welchem Maße die Aktivität des Nitrobenzols in Systemen mit den Halogenverbindungen beeinflußt wird.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

System	I. Eutektikum		Verbindung		II. Eutektikum	
	Gew.-% Nitrobenzol	Schmelzpunkt	Molverhältnis	Schmelzpunkt	Gew.-% Nitrobenzol	Schmelzpunkt
Nitrobenzol–Chlorbenzol . .	21·7	— 50·7°	—	—	—	—
Nitrobenzol–*p*-Dichlorbenzol	78·0	— 6·8°	—	—	—	—
Nitrobenzol–*p*-Chlorphenol .	58·5	— 24·5°	—	—	—	—
Nitrobenzol–Trichlorphenol .	84·5	2·0°	1:1	31°	35·0	28·7°

Nitrobenzol bildet mit Chlorbenzol, *p*-Dichlorbenzol und *p*-Chlorphenol nur eutektische Mischungen. Unter Anwendung der Gleichung von Le Chatelier wurden die theoretische Kristallisationskurve des Nitrobenzols und die Aktivitätskoeffizienten berechnet; die letzteren betragen wenig über Eins und wachsen mit zunehmender Konzentration der zweiten Komponente nur wenig an, so daß eine Affinität der Chlor- zur Nitrogruppe als ausgeschlossen gelten darf. Die mit Trichlorphenol erhaltene Molekülverbindung beruht wahrscheinlich auf Dipolassoziation.

In einer früheren Arbeit untersuchten wir die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aromatischen Sauerstoffverbindungen, wobei wir nur eutektische Mischungen feststellen konnten und geringe Aktivität in Systemen mit Verbindungen, die eine *—OH-*, *—CHO-*, *—COOH*-Gruppe enthalten[1]). In der vorliegenden Arbeit besprechen wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen von Nitrobenzol in Zweistoffsystemen mit polaren organischen Ha-

[1]) K. Hrynakowski, H. Staszewski u. M. Szmyt, Roczn. Chem. **17** (1937) 189.

logenverbindungen. Das elektrische Moment von Cl^- am monosubstituierten Benzolkern beträgt $-1{\cdot}55 \cdot 10^{-18}$, besitzt also den gleichen Ladungssinn wie die Nitrogruppe, deren Moment gleich $-3{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$ ist[1]). Es handelte sich nun bei unseren Untersuchungen darum, festzustellen, ob und in welchem Maße die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit den homöopolaren Halogenverbindungen beeinflußt wird.

Wir untersuchten zu diesem Zwecke die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Zweistoffsystemen von Nitrobenzol mit Chlorbenzol, *p*-Dichlorbenzol, *p*-Chlorphenol und 2,4,6,1-Trichlorphenol.

Die Substanzen wurden durch mehrfaches Umkristallisieren bzw. fraktionierte Destillation gereinigt. Zu den Untersuchungen wurde die thermische Analyse angewandt, — die Messungen wurden in einem Luftthermostaten ausgeführt, der bei tieferen Temperaturen in ein DEWAR-Gefäß mit flüssiger Luft gesetzt wurde.

In der Tabelle sind die Schmelzpunkte und elektrischen Momente der benutzten Substanzen angegeben.

Stoff	Bruttoformel	Schmelzpunkt in °C	Elektr. Moment $\mu \cdot 10^{18}$
Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$	+ 5·9	3·93[2])
Chlorbenzol	$C_6H_5 \cdot Cl$	− 44·0	1·55[3])
p-Dichlorbenzol	$C_6H_4 \cdot Cl_2$	+ 53·2	0·40[4])
p-Chlorphenol	$C_6H_4 \cdot OH \cdot Cl$	+ 38·0	2·40[5])
2, 4, 6, 1-Trichlorphenol . .	$C_6H_2 \cdot OH \cdot Cl_3$	+ 67·0	1·62[6])

I. System: Nitrobenzol—Chlorbenzol.

Die Ergebnisse unserer Messungen der Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig sind in Tabelle 1a zusammengestellt, nach der das Kristallisationsdiagramm Fig. 1 erhalten wurde. Die Kurve, welche die Temperaturen des Beginns der Kristallisation miteinander verbindet, besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt bei −50·7° und 21·7 Gew.-% Nitrobenzol schneiden.

---

[1]) WILLIAMS, Physik. Z. **29** (1928) 683. [2]) PÖLTZ, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 351. [3]) WILLIAMS und OGG, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 94. [4]) SMYTH und MORGAN, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1030. [5]) WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1838. [6]) HASSEL und NAESHAGEN, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 79.

Tabelle 1a. System Nitrobenzol—Chlorbenzol.
Beobachter: Herr WITOLD MIZGALSKI.

Gew.-% Nitrobenzol	—	10·00	20·00	30·00	40·00
Temp. d. Beg. d. Krist. . .	− 44·00	− 45·80	− 50·00	− 41·90	− 33·60
II. Haltepunkt d. Temp. . .	—	− 52·20	− 52·30	− 52·00	− 51·40

Gew.-% Nitrobenzol	53·12	60·48	70·00	80·00	90·00	100
Temp. d. Beg. d. Krist. . .	− 22·00	− 15·80	− 10·00	− 3·30	+ 2·40	+ 5·90
II. Haltepunkt d. Temp. . .	− 50·70	− 52·00	− 52·30	− 51·50	− 51·00	—

Tabelle 1b.

Δt	3·50	9·20	15·90	21·70
Mol-% Nitrobenzol theoret. . . .	93·90	84·46	74·14	65·86
Mol-% Nitrobenzol exper.	89·16	78·53	68·08	58·32
x/a	1·0700	1·0756	1·0890	1·1295

Δt	27·90	39·50	47·80	55·90
Mol-% Nitrobenzol theoret. . . .	57·69	44·19	35·93	28·92
Mol-% Nitrobenzol exper.	50·88	37·87	28·15	18·60
x/a	1·1336	1·1670	1·2762	1·5545

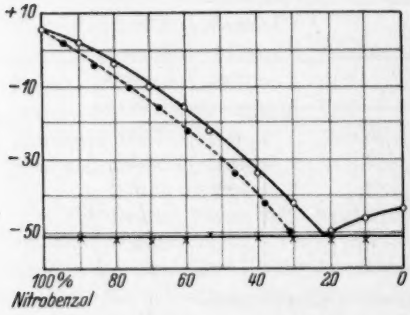


Fig. 1. Nitrobenzol—Chlorbenzol.

Die gestrichelte Kurve in der Zeichnung entspricht einem idealen Verlauf der Kristallisationskurve von Nitrobenzol und wurde gemäß der Gleichung von LE CHATELIER erhalten:

$$\ln x = -\frac{L}{RT_0} \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot$$

Für L (Schmelzwärme des Nitrobenzols) setzten wir 2763 cal/Mol und berechneten für die experimentellen Daten von ΔT und T die entsprechenden Konzentrationen x, die in der Zeichnung durch Punkte bezeichnet sind. Aus dem Verhältnis der idealen Konzentration x zur experimentellen a wurde der Aktivitätskoeffizient x/a berechnet; wie aus Tabelle 1b ersichtlich ist, liegen die erhaltenen Werte in der Nähe von Eins und wachsen mit steigender Konzentration von Chlorbenzol.

II. System: Nitrobenzol—*p*-Dichlorbenzol.

Tabelle 2a enthält die experimentellen Daten, nach denen die Zeichnung Fig. 2 angefertigt wurde. Die Kurve der primären Kri-

stallisation besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt bei 78 Gew.-% Nitrobenzol und −6·8° schneiden.

Tabelle 2a. System Nitrobenzol—*p*-Dichlorbenzol.
Beobachter: Herr Jan Pepke.

Gew.-% Nitrobenzol	—	10·00	20·00	30·00	40·00	50·00	60·00
Temp. d. Beg. d. Krist. . . .	+ 53·00	+ 48·00	+ 43·00	+ 37·00	+ 30·00	+ 22·70	+ 14·50
II. Haltepunkt d. Temp. . .	—	—	—	—	—	—	—

Gew.-% Nitrobenzol	65·00	70·00	75·00	80·00	85·00	95·00	100
Temp. d. Beg. d. Krist. . . .	+ 8·70	+ 4·00	− 3·00	− 5·00	+ 1·50	+ 4·50	+ 5·90
II. Haltepunkt d. Temp. . .	—	− 8·0	—	− 7·4	− 6·8	—	—

Tabelle 2b.

M	1·40	4·40
Mol-% Nitrobenzol theoret. . . .	97·53	92·37
Mol-% Nitrobenzol exper.	95·21	85·55
x/a	1·0280	1·0800

Die experimentell erhaltene Kurve der primären Kristallisation von Nitrobenzol verläuft nur etwas konkaver als die theoretische; die Aktivitätskoeffizienten (siehe Tabelle 2b) betragen wenig mehr als Eins.

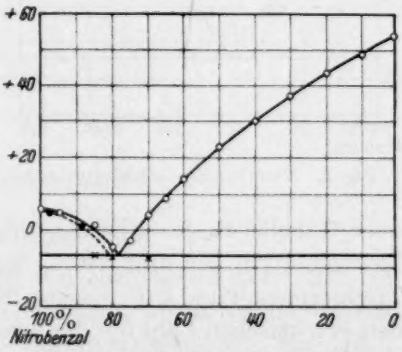


Fig. 2. Nitrobenzol—*p*-Dichlorbenzol.

III. System: Nitrobenzol—*p*-Chlorphenol.

Das nach Tabelle 3a erhaltene Kristallisationsdiagramm Fig. 3 weist zwei Äste der primären Kristallisation auf, deren Schnittpunkt (das Eutektikum des Systems) 58·5 Gew.-% Nitrobenzol und −24·5° entspricht. Ein zweiter Haltepunkt der Temperatur, der eutektischen Kristallisation entsprechend, konnte in den einzelnen Schmelzen nicht erfaßt werden, da die Mischungen stark zu Unterkühlungen und Gläserbildung neigten.

Das Eutektikum wurde hier also nur durch Extrapolation aus den Kurven der primären Kristallisation bestimmt.

Tabelle 3a. System Nitrobenzol—*p*-Chlorphenol.
Beobachter: Herr Jan Pepke.

Gew.-% Nitrobenzol	—	10·00	20·00	30·00	40·00
Temp. d. Beg. d. Krist. . .	+ 38·00	+ 34·50	+ 25·60	+ 15·50	+ 2·50

Gew.-% Nitrobenzol	50·00	60·00	70·00	80·00	90·00	100
Temp. d. Beg. d. Krist. . .	— 11·40	— 22·50	— 10·00	+ 1·00	+ 4·00	+ 5·90

Tabelle 3b.

Δt	1·90	4·90	15·90
Mol-% Nitrobenzol theoret.	96·45	89·45	74·20
Mol-% Nitrobenzol exper. .	90·38	80·69	70·90
x/a	1·0670	1·1090	1·0710

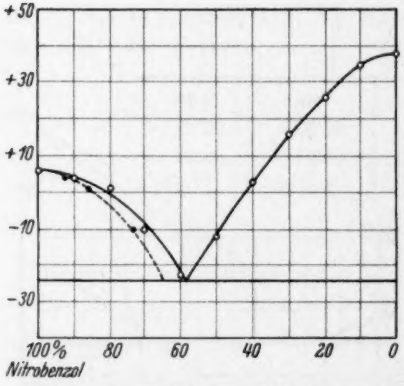


Fig. 3. Nitrobenzol—*p*-Chlorphenol.

Die Aktivitätskoeffizienten wachsen unregelmäßig mit zunehmender Konzentration von *p*-Chlorphenol, was man jedoch wahrscheinlich der Neigung der Schmelzen zu Unterkühlungen und dadurch zu niedrig erhaltenen Kristallisationstemperaturen zuschreiben muß.

IV. System: Nitrobenzol—Trichlorphenol.

Im Kristallisationsdiagramm dieses Systems (siehe Fig. 4), das nach Tabelle 4a gezeichnet wurde, besteht die Kurve der primären Kristallisation aus drei Ästen, deren Schnittpunkte e_1 (15·5 Gew.-% Trichlorphenol und 2·0°) sowie e_2 (65 Gew.-% Trichlorphenol und 28·7°) den eutektischen Punkten des Systems entsprechen. Der mittlere Ast enthält ein Maximum bei 31° und 62 Gew.-% (50 Mol-%) Trichlorphenol, was auf die Bildung einer kongruent schmelzenden Molekülverbindung im Verhältnis 1:1 hinweist, die sich längs dieses Astes mit der flüssigen Schmelze im Gleichgewicht befindet. Das Maximum ist jedoch ziemlich flach und die Verbindung ist im Schmelzfluß jedenfalls stark dissoziiert. Die für die Kristallisationskurve von reinem Nitrobenzol berechneten Aktivitätskoeffizienten liegen um Eins.

Tabelle 4a. System Nitrobenzol—Trichlorphenol-2,4,6,1.

Gew.-% Nitrobenzol	—	11·32	20·00	25·00	31·00
Temp. d. Beg. d. Krist. . .	+ 67·00	+ 55·30	+ 44·30	+ 40·00	+ 33·70
II. Haltepunkt d. Temp. . .	—	—	+ 28·70	+ 27·00	—
Gew.-% Nitrobenzol	34·00	38·00	43·90	50·00	60·00
Temp. d. Beg. d. Krist. . .	+ 31·40	+ 30·80	+ 29·30	+ 28·20	+ 23·80
II. Haltepunkt d. Temp. . .	—	—	—	—	+ 2·00
Gew.-% Nitrobenzol	70·60	80·39	90·00	95·00	100
Temp. d. Beg. d. Krist. . .	+ 14·00	+ 6·00	+ 3·00	+ 5·00	+ 5·90
II. Haltepunkt d. Temp. . .	+ 2·00	+ 2·00	+ 0·80	—	—

Tabelle 4b.

Δt	0·90	2·90
Mol-% Nitrobenzol theoret. . . .	98·40	94·90
Mol-% Nitrobenzol exper.	95·20	90·40
x/a	1·0340	1·0500

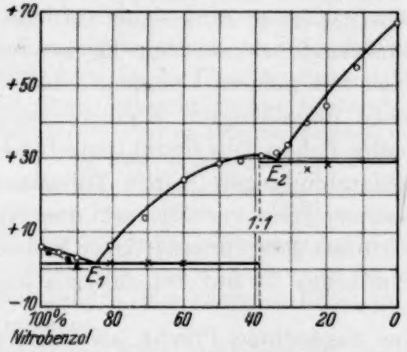


Fig. 4. Nitrobenzol—Trichlorphenol-2, 4, 6, 1.

Diskussion der Ergebnisse.

Wir untersuchten das Verhalten von Nitrobenzol in binären Systemen mit aromatischen Chlorverbindungen, wobei wir davon ausgingen, daß einige anorganische Halogenverbindungen, wie $AlCl_3$, $BeCl_2$ u. a. mit Nitrobenzol Molekülverbindungen bilden[1]). Der Bindungsmechanismus in diesen Molekülverbindungen beruht nach Ulich und Klemm[2]) auf Dipolassoziation. Zwar sind die erwähnten anorganischen Halogenverbindungen, wie $AlCl_3$, an und für sich fast

[1]) G. Briegleb, Zwischenmolekolare Kräfte und Molekülstruktur, S. 99, Stuttgart 1937. [2]) Ulich und Klemm, loc. cit., S. 98.

dipollos, durch die Feldwirkung des polaren Nitrobenzols wird jedoch starke Deformation der Winkel- und Ladungssymmetrie verursacht; es entsteht ein hohes Moment, wonach die Anlagerung des Nitrobenzols durch Dipolassoziation stattfindet.

Die zu unseren Untersuchungen benutzten aromatischen Chlorverbindungen besitzen sämtlich elektrische Momente (siehe Zusammenstellung S. 111), jedoch in allen Fällen kleinere als das Nitrobenzol. Das größte Moment, $2{\cdot}40 \cdot 10^{-18}$, weist *p*-Chlorphenol auf — indessen wurde die einzige Molekülverbindung mit 2,4,6,1-Trichlorphenol erhalten, dessen Moment $1{\cdot}62 \cdot 10^{-18}$ beträgt. Mit Chlorbenzol, *p*-Dichlorbenzol und *p*-Chlorphenol bildet Nitrobenzol nur eutektische Mischungen; die Kristallisationskurven verlaufen regelmäßig und die Aktivitätskoeffizienten betragen wenig mehr als Eins und wachsen mit zunehmender Konzentration der zweiten Komponente nur langsam an, so daß eine Affinität der Chlor- zur Nitrogruppe als ausgeschlossen gelten darf. Wenn trotzdem mit dem Trichlorphenol eine Molekülverbindung erhalten wurde, so muß diese auf eine Feldwirkung des Trichlorphenols zurückgeführt werden. Es ist eine bekannte Tatsache, daß mehrfach mit polaren Gruppen substituierte Benzolderivate in aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen einen verhältnismäßig hohen Dipolinduktionseffekt hervorrufen und mit ihnen Molekülverbindungen durch Dipolassoziation eingehen können[1]). In unserem Falle verhält sich das Nitrobenzol augenscheinlich wie ein aromatischer ungesättigter Kohlenwasserstoff, und der Bindungsmechanismus ist auf Dipolassoziation zurückzuführen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle durch Vermittlung Sr. Magnifizenz Herrn Rektor Prof. Dr. Antoni Peretiatkowicz, dem Akademischen Senat der Universität Poznań, sowie dem Direktor der „Fundusz Kultury Narodowej"-Gesellschaft, Herrn Ing. Stanisław Michalski, unseren herzlichsten Dank auszusprechen für die uns erwiesene Unterstützung, die uns den Ankauf der Apparaturen und Meßgeräte für unser kryogenisches Laboratorium ermöglichte.

[1]) J. Jeske, Doktordissertation, Zachowanie się niektórych Związków Organicznych w ukł. dwuskładn. na podstawie ich własno ci dielektrycznych. Poznań, 1937, S. 64.

Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe. II[1]).

Von

A. Stern und **F. Pruckner.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 5. 38.)

Die Absorptionsspektren von Stercobilin und Stercobilin-hydrochlorid wurden in Dioxan und in Alkohol bestimmt im Vergleich zu den Spektren von Urobilin IXα und Urobilin-IXα-hydrochlorid in den gleichen Lösungsmitteln. Die Spektren von Urobilin IXα und Stercobilin sind ebenso wie die ihrer Hydrochloride einander sehr ähnlich. Dennoch sind beide Körper durch ihre Absorptionsspektren leicht zu unterscheiden. Das Fehlen der Identität der Spektren ist ein weiterer Beweis dafür, daß Urobilin IXα und Stercobilin zwei verschiedene Körper sind. Vergleicht man die Spektren von Urobilin IXα bzw. die von Stercobilin in verschiedenen Lösungsmitteln, so zeigt sich, daß der Einfluß dieser Lösungsmittel auf die Absorption nicht groß ist. Im Typ entsprechen die Spektren des Stercobilins und Stercobilin-hydrochlorids den Spektren der Pyrromethene oder Pyrromethenhydrochloride. Dadurch ist auch für diese Verbindungen das Vorliegen einer Pyrromethenstruktur charakterisiert. Da die Höhe der Bande 0 dieser Spektren in der Hauptsache durch den Pyrromethenchromophor bestimmt wird, kann aus der Extinktion auf die Anzahl der Pyrromethenchromophore in einem Bilirubinoid geschlossen werden. Dabei ist aber in jedem Fall noch der Einfluß der Substituenten in Rechnung zu setzen. Das Absorptionsspektrum der Stercobilin-Chloroformverbindung weist einen Typ auf, der den Spektren der Hydrochloride der Bilirubinoide zugehört. Es wurde daraus geschlossen, daß in der Molekülverbindung das Chloroform am Stickstoffatom des Pyrroleninkernes des Pyrromethen-chromophors gebunden ist und dadurch einen ähnlichen Effekt auf die Lichtabsorption hervorruft wie die Salzbildung.

Zwei isomere Glaukobiline, Kopro-glaukobilin-IVγ-dimethylester und Kopro-glaukobilin-Iα-dimethylester haben den gleichen Absorptionstyp wie Glaukobilin IXα und allgemein die Körper mit Bili-trien-system. Auch sie lassen sich mittels der Absorptionsspektren unterscheiden. Der Einfluß von verschiedenen, nicht besonders chromophoren Gruppen auf die Lichtabsorption ist im Bili-triensystem relativ groß.

In der ersten Mitteilung haben wir über die Absorption einiger Pyrromethene berichtet. Sie besitzen ein charakteristisches zweibandiges Absorptionsspektrum. Beim Einführen verschiedenartiger Gruppen in das Pyrromethensystem konnte ein Einfluß auf die Lichtabsorption festgestellt werden, ähnlich dem, wie er beim Einführen derartiger Gruppen ins Porphinsystem beobachtet wird. In gleicher

[1]) I. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 25.

Weise hat die Veränderung der Absorption, welche bei der Salzbildung bzw. der Komplexsalzbildung der Pyrromethene zu beobachten ist, gewisse Ähnlichkeit mit den bei der Salz- bzw. Komplexsalzbildung der Porphyrine im Ultraviolett auftretenden spektralen Veränderungen. Aus dem gleichartigen Verhalten der Hauptbande (0) der Pyrromethene und Ultraviolettbande der Porphyrine bei analoger Substitution in den beiden Systemen bzw. bei Salz- oder Komplexsalzbildung konnte mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, daß die Hauptbande der Pyrromethene und die Ultraviolettbande der entsprechenden Porphyrine in enger Beziehung zueinander stehen.

Ferner haben wir bereits einige bilirubinoide Farbstoffe untersucht und konnten feststellen, daß auf Grund ihrer Absorptionsspektren Schlüsse auf die Feinstruktur gezogen werden können. So haben wir bereits die Absorption des Urobilin IX α und seines Hydro-

Tabelle 1. Extinktionskoeffizienten und Lage der Bandenmaxima einiger Bilirubinoide.

Nr.[1]	Substanz			Maximum 0		Maximum 1		Maximum 2	
		λ mμ	log ε	λ mμ	log ε	λ mμ	log ε	λ mμ	log ε
11	Urobilin-IX α (in Dioxan)			452	4·42	330	3·56	—	—
12	Urobilin-IX α-hydrochlorid (in Dioxan)			494 468	4·65 4·43	380	3·82	(230	3·8)
12a	Urobilin-IX α-hydrochlorid (in Alkohol)			490	4·70	378	3·86	232	4·23
13	Stercobilin (in Dioxan)			456	4·53	332	3·60	—	—
14	Stercobilin-hydrochlorid (in Dioxan)			490 474	4·84 4·72	380	3·91	228	4·21
14a	Stercobilin-hydrochlorid (in Alkohol)			488	4·74	372	3·93	236	4·21
15	Stercobilin (Chloroformverbindung) (in Dioxan)			488	4·86	368	3·94	226	4·17
10	Glaukobilin-IX α-dimethylester (in Dioxan)			363	4·67	≈315	≈4·49	286	4·25
16	Kopro-glaukobilin-IV γ-dimethylester (in Dioxan)	632	4·34	365	4·99	294	4·59	255	4·38
17	Kopro-glaukobilin-I α-dimethylester (in Dioxan)	636	4·19	363	4·84	306	4·42	256	4·43

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Substanzen fort Vgl. I. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 25.

chlorids beschrieben[1]). Dieses Urobilin IXα wurde von W. SIEDEL und E. MEIER[2]) synthetisiert und ist ein Körper, dem das Bili-ensystem zugrunde liegt[3]). Demgemäß besitzt das Urobilin ein Absorptionsspektrum, das dem Typ nach den Spektren der Pyrromethene ähnlich ist.

Von C. J. WATSON[4]) wurde erstmals aus Faeces Stercobilin in kristallisierter Form erhalten, das unter normalen Bedingungen in mäßiger Menge, unter pathologischen Verhältnissen jedoch in beträchtlicher Menge, in Faeces vorkommt. Beim Vergleich einiger Derivate dieses Stercobilins mit den analogen Derivaten des aus Harn gewonnenen, aber auch in vitro aus Mesobilirubinogen zu erhaltenden Urobilins schien die Annahme einer Identität beider Verbindungen zu Recht zu bestehen. Jedoch wiesen schon größere Unterschiede im chemischen Verhalten besonders der Leukoverbindungen darauf hin, daß beide Verbindungen nicht identisch sein können. Ein grundlegender Unterschied ergab sich bei der Prüfung auf optische Aktivität. Während Urobilin optisch inaktiv ist, in Übereinstimmung mit seiner Strukturformel, ist nach H. FISCHER, H. HALBACH und A. STERN[5]) Stercobilin optisch aktiv, und dessen Hydrochlorid besitzt in Chloroform die hohe spezifische Drehung $[\alpha]_{589}^{20} = -3850°$.

Der Vergleich der Absorptionsspektren des Urobilins und Stercobilins[6]) war deshalb von besonderem Interesse. In Fig. 1 sind die Absorptionsspektren dieser beiden Körper in Dioxan dargestellt. Beide Kurven sind außerordentlich ähnlich. Das Maximum der Bande 0 des Absorptionsspektrums des Stercobilins ist um etwa 4 mμ und das der Bande 1 um 2 mμ gegenüber den entsprechenden Banden des Absorptionsspektrums des Urobilin IXα nach längeren Wellen verschoben. Die Extinktionskoeffizienten der beiden Bandenmaxima des Stercobilins sind etwas höher als die des Urobilins. Unterhalb 240 mμ erscheint noch eine dritte Bande, die bis jetzt noch nicht ausgemessen wurde.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 25. [2]) W. SIEDEL und E. MEIER, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **242** (1936) 101. [3]) Vgl. Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 37. Formel 2. [4]) C. J. WATSON, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **204** (1932) 57. Vgl. auchHoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **208** (1932) 101; **221** (1933) 145. [5]) H. FISCHER, H. HALBACH und A. STERN, Liebigs Ann. Chem. **519** (1935) 254. [6]) Zur Messung wurde reinstes Stercobilin verwendet. Die Reinheit wurde durch Elementaranalyse festgestellt. Wie weiter oben zu ersehen ist, ist besonders darauf zu achten, daß keinerlei Spuren von Kristallchloroform vorhanden sind, da sonst ein Spektrum erhalten wird, das ganz ähnlich dem des Stercobilinhydrochlorids ist.

Die Absorptionskurve des Stercobilins besitzt demnach einen Typ, der dem der Pyrromethene vollkommen gleicht, und es folgt daraus, daß im Stercobilin ebenfalls Pyrromethenstruktur vorliegen muß[1]), ein Befund, der mit der von H. Fischer und H. Halbach[2]) angegebenen Strukturformel übereinstimmt. Die Anordnung der Substituenten und diese selbst sind im Urobilin und im Stercobilin gleich. Stercobilin ist um vier Wasserstoffatome reicher, von denen sich wahrscheinlich je zwei an Kern I und IV des Bili-en-systems des Urobilins befinden. Die geringe Verschiebung der Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Stercobilins nach längeren Wellen und die Erhöhung ihrer Extinktionskoeffizienten gegenüber dem Absorptionsspektrum des Urobilins könnte dadurch erklärt werden, daß durch die Anlagerung von je zwei Wasserstoffatomen an Kern I und IV des Bili-en-systems, welche in diesem Pyrrolkerne darstellen, zwei Doppelbindungen entstehen, deren chromophorer Einfluß, trotzdem sie nicht in Konjugation zum Pyrromethenchromophor stehen, größer ist als der der aromatischen Pyrrolkerne.

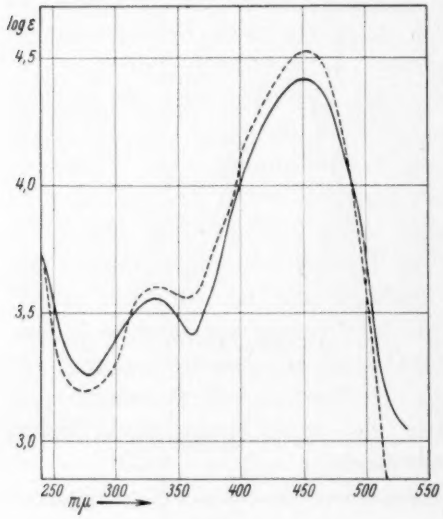


Fig. 1.
——— Urobilin IXα.
----- Stercobilin in Dioxan.

In der Zwischenzeit haben L. Heilmeyer, H. Geiger und R. Schultze[3]) das Absorptionsspektrum von Mesobilirubin, Bilirubin und Stercobilin, letzteres in ammoniakalischer Lösung, beschrieben. Die Spektren wurden jedoch nur bis etwa 300 mμ gemessen und nur die von uns als Bande 0 bezeichnete Bande angegeben. In dieser Arbeit wird auf Grund unserer Anschauungen über den Pyrromethenchromophor festgestellt, daß die Extinktion der Bande des Bilirubins und des Mesobilirubins annähernd doppelt so hoch ist wie die der

[1]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 39. Anmerkung 1. [2]) H. Fischer und H. Halbach, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **238** (1936) 70. [3]) L. Heilmeyer, H. Geiger und R. Schultze, Biochem. Z. **294** (1937) 91.

Xanthobilirubinsäure und Neoxanthobilirubinsäure und aus der Höhe der Bande des Spektrums des Stercobilins, die ungefähr der Höhe der entsprechenden Bande der Xanthobilirubinsäuren entspricht, geschlossen, daß im Stercobilin nur ein Pyrroleninchromophor vorhanden sei. Wie bereits in unserer ersten Mitteilung dargetan, ist beim Vergleich der Extinktion der Bande 0 des Spektrums des Mesobilirubins mit den Extinktionen der entsprechenden Banden der Xanthobilirubinsäure bzw. der Neoxanthobilirubinsäure angenäherte Additivität zu erwarten, wie wir sie auch bei anderen chromophoren Gruppen (z. B. $C=N$-Gruppen im Imido-porphinsystem)[1]) festgestellt haben. Beim Vergleich der Extinktion der Bande des Spektrums des Stercobilins mit der Extinktion der Bande irgendeines Pyrromethens ist jedoch wegen der sehr verschiedenartigen Beeinflussung der Lichtabsorption des Pyrromethensystems durch verschiedene Substituenten Vorsicht geboten. Wie wir zeigten, wird die Extinktion durch den Einfluß einer OH-Gruppe wesentlich erhöht (vgl. Krypto-pyrromethen und Xanthobilirubinsäure). Die Erhöhung ist in diesem Falle größer, als wenn in die 5,5′-Stellung eines Pyrromethens formal je eine Pyrromethylengruppe eingeführt wird, wie aus dem Vergleich der Absorption z. B. des Krypto-pyrromethens und des Urobilin IXα hervorgeht[2]). Daraus ergibt sich, daß eine angenähert gleichartige Extinktion oder Additivität der Extinktionen in derartigen Fällen nicht zu erwarten ist oder unter Umständen durch Kompensation verschiedener Effekte vorgetäuscht werden kann. Die Einwirkung der Substituenten ist bei derartigen Betrachtungen stets in Rechnung zu setzen.

Stercobilin besitzt sicherlich nur einen einzigen Pyrromethenchromophor, und unter Berücksichtigung der obenerwähnten Effekte kann dies aus dem Absorptionsspektrum geschlossen werden. Die große Ähnlichkeit der Spektren der Körper mit Bili-en-system beruht darauf, daß, wie wir schon früher zeigten, der Typ des Spektrums allein durch den Pyrromethenchromophor bestimmt wird. Die am Pyrromethenchromophor haftenden Gruppen sind demgegenüber von untergeordneter Bedeutung, wenn es sich nicht um Substituenten handelt, die einen hervorragenden chromophoren Einfluß auf das Pyrromethensystem ausüben, wie z. B. Carbonylgruppen[3]).

[1]) A. Stern u. F. Pruckner, Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 420. [2]) Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 37. [3]) Vgl. Absorptionskurve des 5,5′-Dimethyl-3,3′-diphenyl-4,4′-dibenzoylpyrromethens (Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 32, Fig. 2).

Wir haben weiterhin die Absorption von Stercobilin-chlorhydrat in Dioxan bestimmt. Das Absorptionsspektrum besteht aus drei Banden. Die Bandenmaxima sind gegenüber denjenigen des Absorptionsspektrums des Stercobilins stark nach Rot verschoben, und zwar Bande 0 um 38 mμ, und Bande 1 um 50 mμ. Die Bande 0 besitzt am nach kürzeren Wellen absteigenden Kurvenzweig ein nicht sehr gut ausgeprägtes Maximum bei etwa 474 mμ. Zwischen Bande 0 und Bande 1 befindet sich ein gut ausgeprägtes Minimum bei etwa 406 mμ (Fig. 2). Es tritt also bei der Salzbildung beim Stercobilin zum Stercobilinhydrochlorid die gleiche Veränderung im Spektrum auf, wie sie allgemein für die Salzbildung bei den Pyrromethenen charakteristisch ist und die wir bereits ausführlich untersucht und beschrieben haben. Diese Tatsache ist ein weiterer Beweis für das Vorliegen von „Pyrromethenstruktur" im Stercobilin.

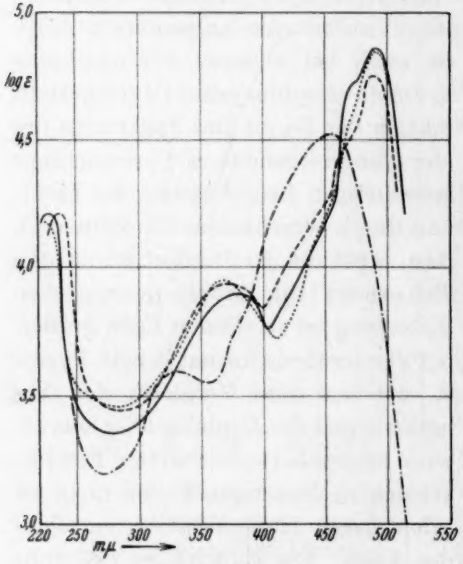


Fig. 2.

-·-·-· Stercobilin in Dioxan.
——— Stercobilin-hydrochlorid in Dioxan.
– – – – – Stercobilin-hydrochlorid in Alkohol.
····· Stercobilin—Chloroform-Verbindung in Dioxan.

Beim Umkristallisieren von Stercobilin aus Chloroform kann eine Chloroformverbindung erhalten werden, aus der sehr schwer reines Stercobilin zu gewinnen ist, da dieses sehr fest gebunden ist. Derartige Stercobilinpräparate enthalten meist nachher noch Halogen. Wir haben die Absorption dieser Stercobilin-Chloroformverbindung untersucht und festgestellt, daß die Absorptionskurve derjenigen des Stercobilin-hydrochlorids außerordentlich ähnlich ist (Fig. 2). Die Bandenmaxima und die Extinktionen sind nur wenig voneinander verschieden, und der Typ der Absorptionskurve entspricht dem Typ der Pyrromethen-hydrochloride.

Für die Struktur der Chloroformverbindungen der Pyrromethene und des Stercobilins ist dieser Befund von Bedeutung. Da die Salzbildung bei diesen Pyrrolfarbstoffen dadurch zustande kommt, daß die Säure sich an das Stickstoffatom des Pyrroleninkernes des Pyrromethensystems oder Bili-en-systems anlagert, ergibt sich aus der großen Ähnlichkeit der Spektren, daß auch das Chloroformmolekül an das Stickstoffatom des Pyrroleninkernes dieser Systeme gebunden ist und so eine der gewöhnlichen Salzbildung entsprechenden Beeinflussung der Lichtabsorption zustande kommt.

Dies steht in vollkommener Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen. Wir haben früher schon auf Grund der gleichartigen Veränderung der Fluorescenzspektren[1]) bei Salzbildung der Porphyrine oder bei Adsorption an salzartigem Adsorbens festgestellt, daß bei derartigen Adsorptionen in erster Linie die Stickstoffatome der Pyrroleninkerne des Porphinsystems, und zwar in ähnlicher Weise beteiligt sind wie bei der Salzbildung.

Wiederum damit in Einklang steht die gleichartige Veränderung der Absorptionsspektren bei der Salzbildung der Pyrromethene und der der Porphyrine[2]). Auch dadurch wird unsere Anschauung weiter gestützt, daß im Porphinsystem „Pyrromethenstruktur" vorhanden ist.

Um die Lösungsmittelabhängigkeit des Stercobilin-hydrochlorids zu untersuchen, haben wir die Absorption in Alkohol untersucht. Der Unterschied der beiden Spektren in Alkohol und in Dioxan ist sehr gering (Fig. 2). Er ist durchaus von gleicher Größe wie der allgemein bei Pyrromethenen oder Porphyrinen zu beobachtende Unterschied der Absorptionsspektren in verschiedenen neutralen organischen Lösungsmitteln.

Das gleiche ist festzustellen beim Vergleich der Absorptionskurven des Urobilin-IXα-hydrochlorids in Dioxan und in Alkohol. Auch hier ist die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption nicht größer, als sie allgemein bei diesen Farbstoffklassen zu beobachten ist (Fig. 3)[3]).

[1]) A. Stern u. M. Deželić, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347. [2]) Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 25. [3]) Die von anderen Autoren (L. Heilmeyer und W. Krebs, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **228** (1934) 33; C. J. Watson, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **233** (1935) 43) beobachtete Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption in Lösungsmittelgemischen beruht wahrscheinlich auf einem Dissoziationseffekt. In Fig. 3 ist die Absorptionskurve des Urobilin-hydrochlorids in Dioxan

Vergleicht man andererseits die Absorptionskurven von Stercobilin-hydrochlorid und Urobilin-IXα-hydrochlorid in Dioxan miteinander (Fig. 4), so zeigt sich ebenfalls ein ähnlicher, relativ geringer Unterschied wie beim Vergleich der Absorptionsspektren der beiden freien Verbindungen (Fig. 1). Auch hier bei den Hydrochloriden sind die Extinktionen der Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Urobilins niedriger als die des Stercobilins. Der Vergleich dieser entsprechenden Spektren zeigt aber, daß beide, Urobilin IXα und Stercobilin, mittels der Absorptionsspektren unter-

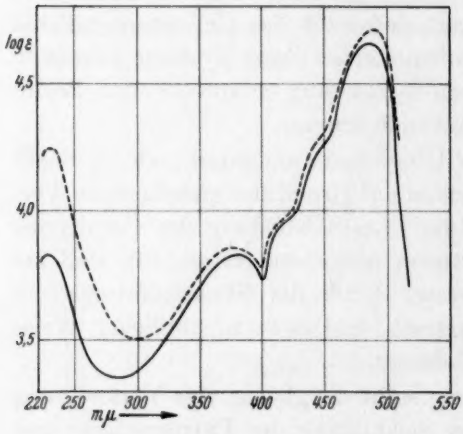


Fig. 3.
——— Urobilin-IXα-hydrochlorid in Dioxan.
----- Urobilin-IXα-hydrochlorid in Alkohol.

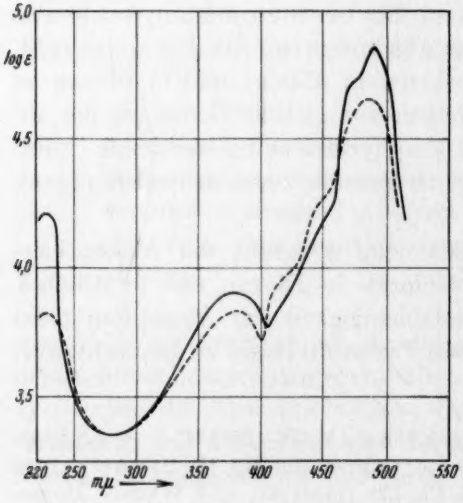


Fig. 4.
——— Stercobilin-hydrochlorid in Dioxan.
----- Urobilin-IXα-hydrochlorid in Dioxan.

vorgezeichnet, wie sie sich nach der photographischen Aufnahme (nach der Methode von W. Scheibe) ergibt. Die Maxima sind: 488 mμ, log ε 4·64; 380 mμ, log ε 3·83 und 230 mμ, log ε 3·8. Beim visuellen Ausmessen mit dem Spektralphotometer nach König & Martens zeigt die Bande 0 eine Aufspaltung, wie in Tabelle 1 angegeben. Diese tritt bei der photographischen Aufnahme bei Verwendung des Eisenfunkens als Lichtquelle, wegen der relativen Linienarmut in diesem Gebiet nicht deutlich hervor. Da wir die Absorption des Urobilin-IXα-hydrochlorids sowie die des Stercobilin-hydrochlorids in Alkohol bisher nur photographisch aufnehmen konnten, haben wir hier auch für das Urobilin-hydrochlorid in Dioxan die entsprechende Kurve eingetragen. Es ist anzunehmen, daß sich eine derartige Aufspaltung der Bande 0 auch beim Stercobilin-hydrochlorid bei genauerem visuellem Ausmessen zeigen wird.

schieden werden können und daß beide Derivate nicht identisch sind.

In der ersten Mitteilung haben wir bereits die Lichtabsorption des Glaukobilin-IXα-dimethylesters, eines Körpers, dem das Bili-trien-system zugrunde liegt[1]), beschrieben. Während die Bilirubinoide, welchen das Bili-en- bzw. Bili-dien-system zugrunde liegt, Absorptionsspektren besitzen, die den gleichen Typ aufweisen wie die der Pyrromethene, haben die Körper des Bili-trien-systems einen anderen Absorptionstyp, an dem das Vorliegen dieser Bili-trien-struktur sofort erkannt werden kann.

Wir haben nun zwei weitere Körper[2]) untersucht, denen ebenfalls Bili-trien-struktur zugrunde liegt, und zwar zwei Isomere, den Kopro-glaukobilin-IVγ-dimethylester und den Kopro-glaukobilin-Iα-dimethylester. Die Kopro-glaukobiline unterscheiden sich vom Glaukobilin IXα nur dadurch, daß sie vier Propionsäurereste in den 1,8-Stellungen haben, während Glaukobilin nur zwei derartige Reste besitzt. Alle anderen Substituenten sind Methyl- bzw. Äthylgruppen; die beiden *OH*-Gruppen sind bei allen drei Substanzen in 1′,8′-Stellung[3]).

Da die beiden isomeren Kopro-glaukobiline als Grundgerüst das Bili-trien-system besitzen und dieses allein für den Typ der Spektren maßgebend ist, haben die Absorptionsspektren den gleichen Typ wie das Absorptionsspektrum des Glaukobilins. Auch die für dieses System charakteristische Bande im Sichtbaren ist vorhanden. Die Lage der Bandenmaxima beider Isomeren ist verschieden und ebenso ihre Extinktionen. Der Einfluß der verschiedenen Stellung der Propionsäure- bzw. Methylgruppen ist demnach relativ groß, und beide Isomeren können mittels der Absorptionsspektren leicht unterschieden werden (Fig. 5). Der Einfluß von Propionsäuregruppen auf die Lichtabsorption im Bili-trien-system ist gegenüber dem Einfluß von Methyl- bzw. Äthylgruppen in diesem System bedeutend, wie aus dem Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von Glaukobilin IXα hervorgeht[4]), welches in den 1-8-Stellungen nur mit Methyl- bzw. Äthylgruppen substituiert ist.

[1]) Bezüglich der Strukturformel des Bili-trien-systems vgl. Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 43, Formel (4). [2]) H. Fischer und H. Libowitzky, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **251** (1938) 200. [3]) Glaukobilin IXα = 1′,8′-Dioxy-1,3,6,7-tetramethyl-2,8-diäthal-bilitrien (2′α,4′*ms*)-4,5-dipropionsäure. Kopro-glaukobilin IVγ = 1′,8′-Dioxy-1,3,6,8-tetramethyl-bili-trien (2′α,4*ms*)-2,4,5,7-tetrapropionsäure. Koproglaukobilin Iα = 1′,8′-Dioxy-1,3,5,7-tetramethyl-bili-trien (2′α,4 *ms*)-2,4,6,8-tetrapropionsäure. [4]) Das Maximum der Bande I des Absorptionsspek-

Der Einfluß von verschiedenen Substituenten auf die Lichtabsorption bei den Porphyrinen ist im Sichtbaren nur sehr gering, wenn es sich um solche Substituenten handelt, welche keine weiteren chromophoren Eigenschaften besitzen, wie eben Methyl-, Äthyl- oder Propionsäuregruppen[1]). Im Ultraviolett bleibt die Bande 0 bei der-

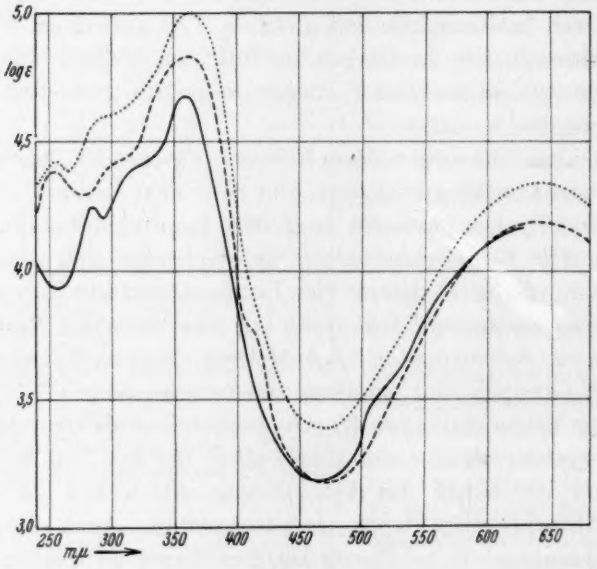


Fig. 5.

——— Glaukobilin-IXα-dimethylester
..... Kopro-glaukobilin-IXγ-dimethylester } in Dioxan.
----- Kopro-glaukobilin-Iα-dimethylester

artigen Substitutionen an gleicher Stelle, jedoch wird auch hier die Extinktion wesentlich beeinflußt, wie wir am Beispiel Ätioporphyrin-Koproporphyrin-II-tetramethylester gezeigt haben.

Es zeigt sich also hier wieder dieselbe Analogie der Bande 0 der Porphyrine mit der Bande 0 der Bilirubinoide, vor allem beim Bilitrien-system.

trums des Glaukobilin IXα wurde in der Tabelle 1 (Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 27) versehentlich falsch angegeben. Es muß heißen: 315 mμ, log ε 4·39 (vgl. Tabelle 1 dieser Arbeit).

[1]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 337.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Die Bildung polymerer Stoffe durch Kondensationsgleichgewichte. I.

193. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]).

Von

G. V. Schulz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 4. 38.)

Die Bildung eines polymeren Stoffes durch Kondensation (Abspaltung von H_2O, HCl, NH_3 usw.) kann nur bis zu einem Gleichgewicht fortschreiten, das durch die Menge des im System verbliebenen abgespaltenen Reaktionsproduktes bestimmt ist. Beispielsweise entsteht durch Veresterung einer Oxysäure ein Polyester, dessen Polymerisationsgrad davon abhängt, wieviel Wasser noch im System verbleibt. Der mittlere Polymerisationsgrad und die Verteilung der Polymerisationsgrade im Reaktionsgemisch in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante und der Menge des im System vorhandenen Abspaltungsproduktes werden berechnet. Es zeigt sich, daß man z. B. sehr extreme Trocknungsbedingungen anwenden muß, um bei Polyestern den Polymerisationsgrad 100 zu erreichen.

Die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensationsprozesse werden wesentlich dadurch modifiziert, daß die Reaktion bei einem Gleichgewicht stehen bleibt.

Da man bei der Herstellung linearer Makromoleküle durch Kondensation nicht zu sehr hohen mittleren Polymerisationsgraden gelangt, benutzt die Technik bei der Herstellung der Kunstharze statt bifunktioneller Ausgangsprodukte solche mit mehr als zwei funktionellen Gruppen im Molekül (z. B. Glycerin + Phthalsäure statt Glycol + Phthalsäure). — Die hochmolekularen Naturprodukte entstehen durch vorläufig unbekannte Prozesse, die sich von den im Laboratorium angewandten sehr stark unterscheiden müssen.

Von den beiden Methoden, die zur Herstellung von Verbindungen mit linearen Makromolekülen angewandt werden, der Polymerisation und der Polykondensation, führt im allgemeinen nur die erstgenannte zu sehr hochmolekularen (eukolloiden) Produkten.

Die Bedingungen, unter denen es gelingt, Polymerisate von höchstem Molekulargewicht zu erhalten (z. B. beim Styrol, Acrylsäureester usw.), sind durch die Arbeiten der letzten Jahre weitgehend aufgeklärt worden[2]). In diesen wurde gezeigt, daß die Poly-

[1]) 192. Mitteilung: H. Staudinger, Papierfabrikant, im Druck. [2]) Zusammenfassende Darstellung bei H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: J. Springer 1932. G. V. Schulz und E. Husemann, Z. angew. Ch. **50** (1937) 767; Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246.

merisation eine Kettenreaktion ist, in deren Verlauf freie Valenzen auftreten. Wählt man die Versuchsbedingungen derart, daß die Absättigung der freien Valenzen am Ende der wachsenden Ketten möglichst unterbunden wird (sehr reines Ausgangsmaterial, tiefe Temperatur), so können außerordentlich lange Moleküle mit Polymerisationsgraden bis zu 10000 entstehen.

Bei Polykondensationsprozessen dagegen kommt man im allgemeinen, wie besonders aus den Arbeiten von CAROTHERS und Mitarbeitern[1]) hervorgeht, über einen Polymerisationsgrad von 100 nicht hinaus, sofern man Kondensate mit rein linearer Anordnung der Grundmoleküle im Makromolekül herstellt. Man hat die Ursache hierfür meist in der mit ihrer Größe wachsenden Reaktionsträgheit der Moleküle gesehen[2]). Wenn diese Erscheinung auch zweifellos eine Rolle bei der Begrenzung der Kettenlänge spielt, so soll hier auf noch eine andere, wahrscheinlich entscheidendere Ursache hierfür eingegangen werden, nämlich die Ausbildung eines Kondensationsgleichgewichtes.

Zur Veranschaulichung eines solchen betrachten wir beispielsweise die Enstehung eines Esters aus einer Oxysäure. Hierbei bildet sich zunächst das Dimere auf Grund des Gleichgewichtes

$$2\,HO{-}R{-}COOH \rightleftarrows HO{-}R{-}CO{-}O{-}R{-}COOH + H_2O.$$

Das Dimere kann zu höheren Ketten nur in dem Maße weiterreagieren, in dem das bei der Reaktion entstehende Wasser entfernt wird. Nun bleibt bei der Trocknung des Reaktionsgemisches stets ein, wenn auch sehr geringer, Rest von Wasser zurück. Durch diese im System verbleibenden Spuren ist ein Gleichgewicht bestimmt, über das hinaus eine weitere Kondensation nicht eintritt. Weitere Umstände, wie z. B. die Reaktionsträgheit großer Moleküle, können dazu führen, daß der durch das Kondensationsgleichgewicht bestimmte mittlere Polymerisationsgrad nicht erreicht wird, es gibt jedoch keine Möglichkeit, diesen auf direktem Wege zu überschreiten. Man sieht bereits aus dieser qualitativen Betrachtung, daß Spuren von Wasser in einem hochmolekularen Ester sich ähnlich kettenverkürzend auswirken müssen, wie etwa Spuren von Sauerstoff in einem hochmolekularen autoxydablen Produkt.

---

[1]) W. H. CAROTHERS, Chem. Rev. 8 (1931) 353. Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 39. W. H. CAROTHERS und J. A. ARVIN, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2560. W. H. CAROTHERS und J. VAN NATTA, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4714.

[2]) Vgl. z. B.: H. STAUDINGER, Buch, S. 149.

Das Ziel dieser Arbeit ist, für die Lage des Gleichgewichtes, die mittlere Länge der Makromoleküle und deren statistische Verteilung in Abhängigkeit von der Menge des abgespaltenen Reaktionsproduktes und der Gleichgewichtskonstante Beziehungen zu finden. Die Verteilung der Molekülgrößen in Kondensationsprodukten ist von FLORY[1]) bereits untersucht worden. Wir schlagen in dieser Arbeit einen anderen Weg ein als FLORY, kommen jedoch, was die Statistik anbetrifft, zum gleichen Resultat.

Im Abschnitt I werden zunächst die Gleichgewichtsbeziehungen abgeleitet. Im Abschnitt II wird am Beispiel der Polyester gezeigt, wie sich die Gleichungen des Abschnittes I unter verschiedenen Bedingungen auswirken. Im Abschnitt III wird eine etwas andere Berechnungsmethode durchgeführt, die sich besonders für reaktionskinetische Probleme eignet. Im Abschnitt IV endlich werden einige Fragen gestreift, die sich auf die Entstehung hochmolekularer Stoffe im Laboratorium und in der Natur beziehen.

I. Allgemeine Ableitung des Gleichgewichtes.

Zunächst soll berechnet werden, in welchem Mengenverhältnis die monomeren, dimeren usw. Moleküle zueinander stehen. Wir gehen dabei von dem einfachen, bereits erwähnten Beispiel einer Oxysäure aus. Bezeichnen wir mit c_1 die Konzentration der Monomeren, mit c_2 die der Dimeren usw., und die Konzentration des Wassers mit c_w, so erhalten wir nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_2 \cdot c_w}{c_1^2} = K. \tag{1}$$

Da die Trimeren durch Kondensation der Dimeren mit den Monomeren entstehen, ergibt sich weiter

$$\frac{c_3 \cdot c_w}{c_2 \cdot c_1} = K'. \tag{2}$$

Wir machen nun die vereinfachende Annahme, daß die Gleichgewichtskonstante vom Kondensationsgrad unabhängig ist, oder mit anderen Worten eine Eigenschaft der reagierenden Gruppe, ohne Rücksicht darauf, ob diese an einem längeren oder kürzeren Molekül sitzt. Weiter können wir statt der Konzentrationen die Mengen in Molen (n_1, n_2 usw., n_w) rechnen, da sich das Volumen heraushebt. Wir erhalten dann:

$$K = \frac{n_2 \cdot n_w}{n_1^2} = \frac{n_3 \cdot n_w}{n_1 \cdot n_2}, \tag{3}$$

[1]) P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1877.

oder allgemein für den Polymerisationsgrad P

$$K = \frac{n_P \cdot n_w}{n_{P-1} \cdot n_1} . \tag{4}$$

Hieraus ergibt sich

$$n_2 = n_1^2 \frac{K}{n_w} ,$$

$$n_3 = \frac{n_1 \cdot n_2 K}{n_w} = n_1 \left(\frac{n_1 K}{n_w}\right)^2$$

. . . . . .

$$n_P = n_1 \left(\frac{n_1 K}{n_w}\right)^{P-1}$$

Bezeichnen wir noch

$$\alpha = \frac{n_1 K}{n_w} , \tag{5}$$

so ergibt sich[1])

$$n_P = n_1 \alpha^{P-1} . \tag{6}$$

Die Menge in Gramm vom Polymeren P erhalten wir durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht M. Letzteres ist gleich dem Molekulargewicht des Grundmoleküls M' multipliziert mit dem Polymerisationsgrad. Es ist demnach

$$m_P = n_P \cdot M = n_1 M' P \alpha^{P-1}$$

$$m_P = m_1 P \alpha^{P-1} . \tag{7}$$

Um Anschluß an frühere Rechnungen zu gewinnen, ist es zweckmäßig, die Verteilungsfunktionen (6) und (7) noch etwas umzuformen. Wir bezeichnen als Häufigkeits-Verteilungsfunktion die Funktion, die angibt, wieviel Mole n_P vom Polymerisationsgrad P in einem Grundmol des Gemisches vorhanden sind; als Massen-Verteilungsfunktion eine solche, die angibt, wieviel Gramm m_P vom Polymerisationsgrad P in 1 g des Gemisches[2]) enthalten sind. Es ist

$$m_P = P n_P .$$

Um diese Funktionen zu erhalten, müssen wir die Gleichungen (6) und (7) mit einem zunächst unbekannten Faktor multiplizieren:

$$n_P = \text{const} \cdot \alpha^{P-1} \tag{6a}$$

$$m_P = \text{const} \cdot P \alpha^{P-1} , \tag{7a}$$

wobei jetzt

$$\alpha = \frac{n_1 K}{n_w} \tag{5a}$$

ist.

---

[1]) Eine ähnliche Ableitung geben K. H. Meyer und van der Wyk (Helv. chim. Acta **20** (1937) 1321) für die Größenverteilung von Seifenmicellen in wässeriger Lösung. [2]) Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27; dort sind die verschiedenen hier benutzten Funktionen genauer auseinandergesetzt.

Zur Ermittlung der Konstante berücksichtigen wir, daß entsprechend der Definition von m_p

$$\sum_{P=1}^{P=\infty} m_p = \text{const} \sum_{P=1}^{P=\infty} P\alpha^{P-1} = 1$$

ist, also

$$1/\text{const} = 1 + 2\alpha + 3\alpha^2 + 4\alpha^3 + \ldots$$

Der Wert der Reihe ist für $\alpha < 1$ [1])

$$1/\text{const} = 1/(1-\alpha)^2. \tag{8}$$

Durch Einsetzen von (8) in (6a) und (7a) erhalten wir

$$n_P = (1-\alpha)^2\alpha^{P-1} \tag{6b}$$

$$m_P = (1-\alpha)^2 P\alpha^{P-1}. \tag{7b}$$

In dem Ausdruck (5a) für α kommen drei Größen n_1, n_w und K vor, während das Gleichgewicht bereits durch zwei Größen bestimmt ist. Wir können also noch eine der drei Größen eliminieren. Von besonderem Interesse ist es, das Gleichgewicht als Funktion des Wassergehaltes und der Gleichgewichtskonstante K zu bestimmen. Zur Eliminierung von n_1 benutzen wir Gleichung (6b). Es ist

$$n_1 = \left(1 - \frac{n_1 K}{n_w}\right)^2 = 1 - \frac{2n_1 K}{n_w} + \left(\frac{n_1 K}{n_w}\right)^2.$$

Nach einigen Umformungen erhält man hieraus

$$n_1 = \frac{n_w^2}{K^2}\left(\frac{2K}{n_w} + 1 \pm \sqrt{4K/n_w + 1}\right).$$

Wir setzen noch

$$\frac{K}{n_w} = \beta \tag{9}$$

und erhalten

$$n_1 = \frac{1}{2\beta^2}(1 + 2\beta \pm \sqrt{4\beta + 1}). \tag{10}$$

Von den beiden Vorzeichen der Wurzel ist das negative zu nehmen, da bei positivem Vorzeichen und kleinen β-Werten n_1 nach ∞ geht, was nicht möglich ist.

Wir bekommen nun nach Gleichung (5a) und (10)

$$\alpha = \frac{1}{2\beta}(1 + 2\beta - \sqrt{4\beta + 1}), \tag{11}$$

$$(1-\alpha)^2 = \frac{1}{2\beta^2}(1 + 2\beta - \sqrt{4\beta + 1}). \tag{12}$$

---

[1]) Der Beweis dafür, daß $\alpha < 1$ ist, ergibt sich aus den Beziehungen des Abschnittes III.

Durch Einsetzen dieser Werte in die Verteilungsfunktionen (6b) und (7b) erhalten wir schließlich:

$$n_p = \frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{2\beta}\left(1+2\beta-\sqrt{1+4\beta}\right)\right]^P, \tag{13}$$

und

$$m_p = \frac{P}{\beta}\left[\frac{1}{2\beta}\left(1+2\beta-\sqrt{1+4\beta}\right)\right]^P. \tag{14}$$

Durch die Gleichungen (13) und (14) ist nunmehr die Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade als Funktion der Gleichgewichtskonstante K und der im System vorhandenen Menge Wasser n_w (bezogen auf 1 Grundmol der Ausgangssubstanz) bestimmt.

Wir wollen jetzt noch berechnen, wie groß der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{P}$ und die Molzahl der insgesamt im Kondensat vorhandenen Moleküle polymerer + monomerer Substanz n ist (n ist wieder auf 1 Grundmol Ausgangssubstanz bezogen). Wie früher ausgeführt wurde[1]), ist definitionsgemäß

$$\bar{P} = 1/n. \tag{15}$$

Das mittlere Molekulargewicht $\bar{M}$ erhält man durch Multiplikation des mittleren Polymerisationsgrades mit dem Molekulargewicht des Grundmoleküls (in diesem Fall Oxysäure $-H_2O$). Summation von Gleichung (6b) über sämtliche Polymerisationsgrade ergibt

$$n = \sum_{P=1}^{P=\infty} n_p = \frac{(1-\alpha)^2}{1-\alpha} = 1-\alpha.$$

Durch Einsetzen von (11) erhalten wir daraus

$$n = \frac{1}{2\beta}\left(\sqrt{1+4\beta}-1\right). \tag{16}$$

Nach Berücksichtigung von (15) folgt dann für den mittleren Polymerisationsgrad

$$\bar{P} = \frac{2\beta}{\sqrt{4\beta+1}-1}. \tag{17}$$

Ist $\beta \gg 1$, so vereinfachen sich die Gleichungen (13), (14), (16) und (17) in folgender Weise:

$$n_P = \frac{1}{\beta}\left(1-1/\sqrt{\beta}\right)^P, \tag{13a}$$

$$m_P = \frac{P}{\beta}\left(1-1/\sqrt{\beta}\right)^P,$$

$$n = 1/\sqrt{\beta}, \tag{16a}$$

$$\bar{P} = \sqrt{\beta}. \tag{17a}$$

[1]) G. V. Schulz, loc. cit.

Setzen wir β nach Gleichung (9) wieder ein, so ergibt sich für große Werte von β

$$\overline{P} = \sqrt{K/n_w}. \tag{18}$$

Geht man von zwei Grundstoffen aus, z. B. einer Dicarbonsäure und einem Glykol, so erhält man etwas verschiedene Gleichungen, je nachdem ob die beiden Ausgangsstoffe in gleicher oder ungleicher Menge vorhanden sind. Im ersten Fall kann man mit geringen Abänderungen die gleichen Beziehungen benutzen, wie sie in diesem Abschnitt abgeleitet wurden. Ist die Menge der Ausgangsstoffe verschieden, so erhält man ziemlich komplizierte Ausdrücke, die in einer folgenden Arbeit erörtert werden sollen. Allgemein wird der mittlere Polymerisationsgrad durch den Überschuß eines Reaktionspartners stark herabgesetzt; z. B. durch einen Überschuß von 10% um etwa 20%.

Man könnte denken, daß die Voraussetzungen für die oben gegebenen Ableitungen nicht allgemein genug gewählt seien, da sich die längeren Ketten nicht nur durch schrittweise Anlagerung von Monomeren bilden, sondern auch durch Zusammenwachsen kürzerer Ketten. Ebenso werden bei der Spaltung nicht nur monomere Moleküle abgetrennt, sondern die längeren Ketten können (und zwar häufiger) in zwei kürzere Ketten aufgespalten werden. Indessen läßt sich zeigen, daß auch diese Verhältnisse durch die angegebenen Gleichungen bereits erfaßt sind. Betrachten wir drei Ketten mit den Polymerisationsgraden x, y und $x+y$. Dann muß nach den oben gemachten Voraussetzungen (gleiches K für alle Bindungen) in der Gleichung

$$\frac{n_{x+y} \cdot n_w}{n_x \cdot n_y} = k$$

die Gleichgewichtskonstante den gleichen Wert haben wie bei den Gleichungen (3) und (4). Setzen wir nun für die Mengen n_x usw. die Werte der Gleichung (6) ein, so erhalten wir in der Tat:

$$\frac{n_1 \alpha^{x+y-1} \cdot n_w}{n_1 \alpha^{x-1} \cdot n_1 \alpha^{y-1}} = \frac{n_w}{n_1} \alpha = K.$$

Man sieht daraus, daß in den Gleichungen (3) und (4) bereits alle Möglichkeiten bezüglich Spaltung und Aufbau der Ketten enthalten sind.

II. Beispiele für die im vorigen Abschnitt abgeleiteten Beziehungen.

Wie aus den Gleichungen (16) und (16a) hervorgeht, hängt der mittlere Polymerisationsgrad allein von der Gleichgewichtskonstante und der Menge des noch im System vorhandenen Wassers ab. Die Beziehungen lassen sich natürlich ohne Veränderung auf solche Kondensate ausdehnen, in denen HCl, NH_3, Alkohol usw. statt Wasser abgespalten wird.

In Fig. 1 sind die mittleren Polymerisationsgrade aufgetragen, die sich nach (16) und (16a) als Funktion der Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Wassergehalten ergeben. Man sieht z. B., daß bei polymeren Estern nur dann höhere Polymerisationsgrade auftreten können, wenn man äußerst sorgfältig die letzten Spuren Wasser entfernt. Die Gleichgewichtskonstante für Ester liegt etwa bei $K = 4$,

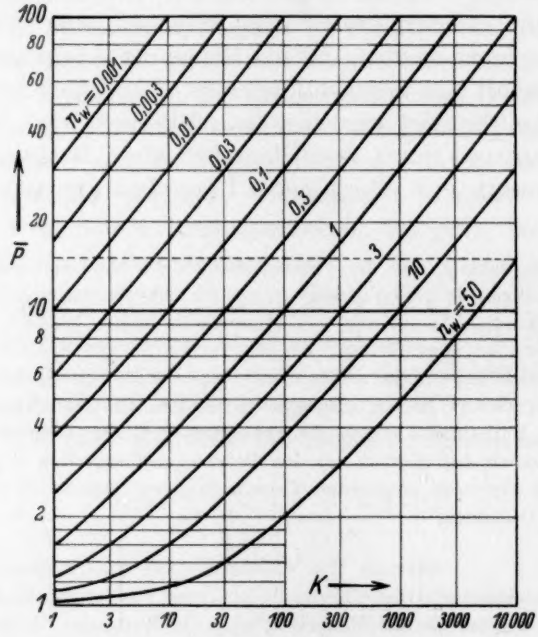


Fig. 1. Mittlerer Polymerisationsgrad ($\bar{P}$) in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante (K) bei verschiedenen Wassergehalten.

wir befinden uns also ziemlich weit links im System der Fig. 1. Der Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Wassergehalt bei polymeren Estern ist noch einmal in Fig. 2 dargestellt. Als Gleichgewichtskonstante wurde $K = 4$ in die Gleichungen (17) bzw. (18) eingesetzt, wie sie etwa den meisten Estern entspricht[1]). Man sieht, daß man bei etwa 0·1 Mol-% H_2O erst bis zum Polymerisationsgrad 60 kommt. In Prozenten gerechnet ist der H_2O-Gehalt wesentlich ge-

[1]) Menschutkin, Ann. Chim. Physique [5] **20** (1880) 229; **23** (1881) 14; **30** (1883) 81. Die Gleichgewichtskonstanten sind ziemlich unabhängig von der Temperatur.

ringer, da das Molekulargewicht des Wassers im Verhältnis zum Grundmolekulargewicht der meisten Ester gering ist[1]).

Ein experimentelles Beispiel, an dem die abgeleiteten Beziehungen nachgeprüft werden können, sind die Polyester der ω-Oxyundekansäure, die CAROTHERS und NATTA[2]) untersucht haben. Die Autoren gingen so vor, daß sie nach Austreibung der Hauptmenge des Wassers bei etwa 150° einige Stunden bei höherer Temperatur im Hochvakuum erhitzten. Je stärker diese Nachtrocknung war, um so höhermolekulare Produkte erhielten sie. In der Tabelle 1 sind diese Resultate zusammengestellt. In den beiden letzten Spalten sind die aus der Fig. 2 entnommenen bzw. nach Gleichung (18) berechneten

Tabelle 1. Darstellung von Poly-Oxyundekansäuren nach CAROTHERS und NATTA (Wassergehalte nach Gleichung (18) berechnet).

$\overline{M}$	$\overline{P}$	Temp. der Nachtrocknung	Vakuum der Nachtrocknung	Dauer der Nachtrocknung	Wassergehalt n_w	Wassergehalt % H_2O
4170	33	200°	1 mm	8 Std.	$0{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$	0·09
9330	51	225°	1 mm	25 Std.	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	0·014
20700	111	230°	< 1 mm[3])	30 Std.	$3 \cdot 10^{-4}$	0·003

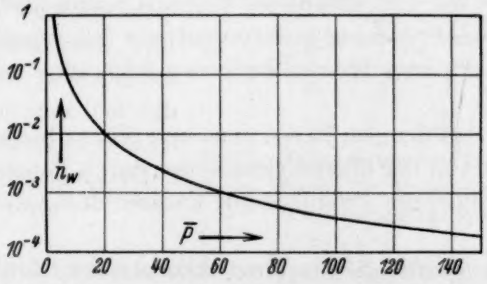


Fig. 2. Beziehung zwischen Wassergehalt und mittlerem Polymerisationsgrad bei Polyestern.

[1]) Es wurde bei den vorausgegangenen Rechnungen angenommen, daß das Massenwirkungsgesetz bis zu sehr niedrigen Konzentrationen des einen Partners gültig bleibt, d. h. daß K für beliebig große Konzentrationsbereiche konstant bleibt. Das trifft wahrscheinlich nicht genau zu. Indessen können Änderungen von K um ziemlich große Beträge für die hier ausgeführten orientierenden Rechnungen zunächst unberücksichtigt bleiben, zumal K, wie man aus Gleichung (18) erkennt, unter der Wurzel steht, so daß Schwankungen dieser Größe in ihrer Wirkung stark reduziert werden. [2]) W. H. CAROTHERS und J. VAN NATTA, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4714. [3]) Die Trocknung wurde im „Molekularkolben" ausgeführt, einer Anordnung, in der ein besonders wirksames Hochvakuum für H_2O-Dampf herrschte.

Wassergehalte eingetragen, die den gefundenen Polymerisationsgraden entsprechen. Wenn man bedenkt, wie schwierig es ist, aus höhermolekularen Stoffen die letzten Spuren Wasser zu entfernen, so erscheinen diese Mengen durchaus plausibel.

Die Trocknung eines solchen Kondensates stößt übrigens noch auf folgende Schwierigkeit. Außer dem freien H_2O enthält das System noch „gebundenes" Wasser, entsprechend den am Ende der Makromoleküle verbliebenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen, die durch Esterbildung weiteres Wasser abspalten können. Die Menge des letzteren ist wesentlich größer als die des freien Wassers. Auf jedes Molekül polymeren Esters kommt offenbar 1 Molekül gebundenen Wassers. Nach Gleichung (16a) und (18) ist also die Menge des letzteren

$$n = \sqrt{n_w / K}. \tag{19}$$

Bei einer Menge des freien Wassers von $n_w = 10^{-3}$ ist beispielsweise die Menge des gebundenen Wassers $1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$, also 16mal größer. Entfernt man jetzt das freie Wasser vollständig, so brauchen sich nur etwa 7 % der freien Gruppen zu verestern, um die ursprüngliche Menge des freien Wassers nachzuliefern. Der mittlere Polymerisationsgrad steigt dabei nur um 7 %. Da dieser Vorgang wahrscheinlich ziemlich langsam geht, stößt man auf außerordentliche Schwierigkeiten, wenn man die letzten Spuren Wasser entfernen oder auch nur wesentlich vermindern will.

Man sieht, daß der von CAROTHERS und NATTA hergestellte Ester wohl nicht weit von der oberen Grenze der durch Esterkondensation herstellbaren polymeren Produkte mit linearen Makromolekülen entfernt ist[1]).

Es besteht allerdings die Möglichkeit, Ester mit noch etwas höheren Molekulargewichten zu erhalten, indem man die durch Kondensation entstehenden stark polymolekularen Produkte fraktioniert. In den Fig. 3A und 3B sind einige Verteilungskurven nach Gleichung (14) aufgetragen. Bei den in den Figuren eingetragenen Werten für n_w

[1]) Es sei noch erwähnt, daß bei Polykondensationsprozessen eine Reihe von Nebenreaktionen auftritt, die die Ausbildung des theoretischen Gleichgewichtes in mancher Hinsicht stören können. So bilden sich, wenn man in geringen Konzentrationen arbeitet, Lactone (STOLL, Helv. chim. Acta 18 (1935) 1087). Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur treten ferner Krackprozesse, Ketenbildung usw. ein (nach persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. STAUDINGER). Um das theoretische Gleichgewicht zu erreichen, wird man die Reaktionsbedingungen so wählen müssen, daß derartige Nebenreaktionen möglichst ausbleiben.

und K wurde vorausgesetzt, daß man etwa von einer molaren Lösung des Ausgangsproduktes in Wasser ausgeht. Da die Verteilung jedoch nur von β, also dem Quotienten K/n_w abhängt, sind die gleichen Kurven auch für niedrigere Wassergehalte verwendbar, wenn man n_w und K durch den gleichen Betrag dividiert. Setzt man beispielsweise in Fig. 3A $n_w = 1$ statt 50, so ist für die Konstanten 0·2, 0·6, 2 und 6 (statt 10, 30, 100 und 300) einzusetzen. Man sieht im besonderen, daß für $K/n_w = 2$ vom Dimeren und Monomeren der Masse nach gleichviel vorhanden ist. Für $K/n_w < 2$ überwiegt das Monomere. Für $K/n_w > 2$ kommt man zu immer stärker ausgeprägten Maximumkurven, die sich allmählich den Kurven annähern, die man bei den durch Polymerisation entstehenden Hochpolymeren erhält[1]).

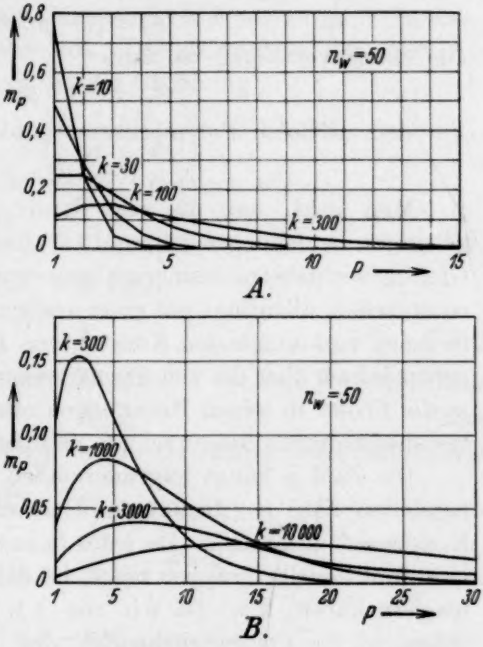


Fig. 3. Massenverteilungsfunktion bei verschiedenen Werten für die Gleichgewichtskonstante nach Gleichung (9) und (14).

III. Methode der funktionellen Gruppen; Kinetik der Kondensation.

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Gleichgewichtsbeziehungen abgeleitet, indem von den Konzentrationen der Moleküle (z. B. Ester, Wasser usw.) ausgegangen wurde. Ein formal etwas anderer Rechenmechanismus wurde von CAROTHERS[2]) und FLORY[3]) entwickelt. Diese gehen von den Konzentrationen der funktionellen Gruppen aus, also z. B. bei Veresterungen von den Hydroxyl- und Carboxylgruppen. FLORY[4]) hat die Verteilung der Molekulargewichte als Funktion des umgesetzten Bruchteils p der funktionellen Gruppen

[1]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. [2]) W. H. CAROTHERS, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 39. [3]) P. J. FLORY, loc. cit. [4]) P. J. FLORY, loc. cit.

abgeleitet (p ist die Anzahl der umgesetzten Gruppen, dividiert durch die Gesamtzahl der funktionellen Gruppen). Auf Grund einer statistischen Überlegung findet FLORY für die Häufigkeitsverteilung, wenn wir die bisher gebrauchten Bezeichnungen beibehalten

$$n_P = (1-p)^2 p^{P-1}. \tag{20}$$

Die Massenverteilung ist dann

$$m_P = P(1-p)^2 p^{P-1}. \tag{21}$$

Für den mittleren Polymerisationsgrad ergibt sich

$$\overline{P} = 1/(1-p). \tag{22}$$

Man sieht, daß die von FLORY auf statistischem Wege abgeleiteten Beziehungen (20) und (21) formal völlig den auf Grund von Gleichgewichtsbetrachtungen abgeleiteten Beziehungen (6b) und (7b) entsprechen, allerdings mit einer ursprünglich anderen Bedeutung der in ihnen vorkommenden Konstanten. Die Gleichungen dieser Arbeit gehen jedoch über die von FLORY wesentlich hinaus, da sie die Größe p, die FLORY in seinen Rechnungen offen läßt, auf Grund der Reaktionsbedingungen auszurechnen erlauben.

Die Zahl p hängt folgendermaßen mit der im 2. Abschnitt behandelten Zahl n (Anzahl der Grammoleküle in einem Grundmol Kondensat) zusammen. Da jedes (monomere oder polymere) Molekül zwei funktionelle Gruppen trägt, ist die Zahl der Gruppen, die nicht reagiert haben, $2n$. Da wir von 1 Mol monomerer Substanz ausgehen, ist die ursprüngliche Zahl der funktionellen Gruppen 2 Mol, also

$$p = \frac{2-2n}{2} = 1-n.$$

Setzen wir n nach Gleichung (16) ein, so ergibt sich

$$p = \frac{1}{2\beta}\left(1+2\beta-\sqrt{4\beta+1}\right), \tag{23}$$

oder für große β entsprechend (16a)

$$p = 1-1/\sqrt{\beta}. \tag{23a}$$

Die FLORYschen Beziehungen (20) bis (22) haben den Vorteil, nicht nur für das Gleichgewicht zu gelten, sondern wegen ihres rein statistischen Charakters auch für jedes Stadium einer in Gang befindlichen Reaktion anwendbar zu sein. Sie sind daher besonders geeignet für reaktionskinetische Probleme. Im folgenden seien daher einige Beziehungen für die Reaktionskinetik der Polykondensation abgeleitet, wobei besonders die zeitliche Entwicklung des Polymerisationsgrades berücksichtigt werden soll.

Macht man die naheliegende Annahme, daß die Kondensation nach der 2. Ordnung verläuft, so ist

$$\frac{d(1-p)}{dt} = -K_{\text{kond.}}(1-p)^2, \tag{24a}$$

wobei $K_{\text{kond.}}$ eine entsprechend dimensionierte Konstante für die Kondensationsgeschwindigkeit bedeutet. Das Anwachsen des mittleren Polymerisationsgrades wird durch die Gleichung

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = \frac{d\bar{P}}{d(1-p)} \cdot \frac{d(1-p)}{dt} \tag{25}$$

erfaßt. Durch Differentiation von (22) erhalten wir

$$\frac{d\bar{P}}{d(1-p)} = -\frac{1}{(1-p)^2}, \tag{26}$$

und schließlich aus (25), (24a) und (26)

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = K_{\text{kond.}}. \tag{27a}$$

Da zur Zeit $t=0$ der Polymerisationsgrad 1 vorliegt, ist schließlich

$$\bar{P} = 1 + K_{\text{kond.}}\, t. \tag{29a}$$

Verläuft die Reaktion nach der 3. Ordnung, so erhalten wir statt (24a)

$$\frac{d(1-p)}{dt} = -K'_{\text{kond.}}(1-p)^3, \tag{24b}$$

statt (27a)

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = K'_{\text{kond.}}(1-p) = \frac{K'_{\text{kond.}}}{\bar{P}} \tag{27b}$$

und statt (29a)

$$\bar{P}^2 = 1 + 2K'_{\text{kond.}}\, t. \tag{29b}$$

Berücksichtigen wir besonders die späteren Stadien der Reaktion, in denen 1 neben $\bar{P}$ vernachlässigt werden kann, so erhalten wir statt (29b)

$$\bar{P} = \sqrt{2K'_{\text{kond.}}\, t}. \tag{29c}$$

Für den Fall, daß die Staudingersche Gleichung gilt, wonach die Viscosität proportional dem Polymerisationsgrad ansteigt, hat man die Möglichkeit, durch Viscositätsmessungen den Kondensationsverlauf zeitlich zu verfolgen. Verläuft die Kondensation nach der 2. Ordnung, so muß die Viscosität entsprechend Gleichung (29a) linear mit der Zeit ansteigen; verläuft sie nach der 3. Ordnung, so steigt die Viscosität nach Gleichung (29b) bzw. (29c) etwa proportional $\sqrt{t}$ an.

Flory[1]) rechnete nach Versuchen von Dostal und Raff[2]) aus, daß die Veresterungsgeschwindigkeit von Glykol mit Bernsteinsäure

[1]) P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 466. [2]) H. Dostal und R. Raff, Mh. Chem. **68** (1936) 117, 188.

nach der 3. Ordnung geht. DAVIES[1]) fand für die Veresterung der ω-Oxyundekansäure einen bimolekularen Verlauf und rechnete für die früheren Versuche von KIENLE und HOVEY[2]) einen ebensolchen Verlauf aus. Diese verschiedenen Versuche sind nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar, da sie unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, so daß hier bis zur endgültigen Klärung noch weitere Versuche ausgeführt werden müssen.

Die Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Autoren dürften zum Teil dadurch verursacht sein, daß man bisher die Kondensation als einen einseitig verlaufenden Vorgang auffaßte. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, strebt jedoch die Reaktion einem Gleichgewicht zu. In dem Maße, wie sich die Reaktion diesem nähert, muß die Rückreaktion (Spaltung) den Gesamtverlauf wesentlich beeinflussen. Es seien noch kurz die Beziehungen angedeutet, die man bei Berücksichtigung der Rückreaktion erhält. Dabei wird der Einfachheit halber angenommen, daß die Kondensation nach der 2. Ordnung verläuft.

Die Spaltungsgeschwindigkeit ist proportional dem umgesetzten Bruchteil p und der Wassermenge im System

$$\frac{d(1-p)}{dt} = -\frac{dp}{dt} = K_{Sp} p n_w, \tag{30}$$

wobei die Konstante wieder entsprechend dimensioniert sein muß, da in Molenbrüchen statt in Konzentrationen gerechnet ist. Um die Gesamtreaktion zu erhalten, müssen wir (24a) und (30) addieren

$$\frac{dp}{dt} = K_{\text{kond.}}(1-p)^2 - K_{Sp} p n_w. \tag{31}$$

Aus der Lage des Gleichgewichtes läßt sich die Konstante K_{Sp} berechnen. Bezeichnen wir mit p' den Umsatz, der dem Gleichgewicht entspricht, so ergibt sich aus (31)

$$K_{\text{kond.}}(1-p')^2 - K_{Sp} p' n_w = 0$$

$$K_{Sp} = \frac{K_{\text{kond.}}}{n_w} \frac{(1-p')^2}{p'}. \tag{32}$$

Die Gleichgewichtslage ist für große β durch Gleichung (23a) gegeben[3]). Setzen wir hiernach p' ein, so folgt

$$K_{Sp} = \frac{K_{\text{kond.}}}{n_w(\beta - 1/\sqrt{\beta})}. \tag{32a}$$

[1]) M. M. DAVIES, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 410. [2]) R. H. KIENLE und A. G. HOVEY, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3636. [3]) Wir berücksichtigen nur große β, da sonst die Gleichungen sehr kompliziert werden, und hier nur ein orientierender Überblick gegeben werden soll.

Da wir für große β den Wurzelausdruck neben β vernachlässigen können, ergibt sich schließlich, wenn β nach (9) eingesetzt wird

$$K_{Sp} = \frac{K_{\text{kond.}}}{K}. \tag{33}$$

Die Kondensationsgeschwindigkeit ist dann nach (31) und (33)

$$\frac{dp}{dt} = K_{\text{kond.}}\left[(1-p)^2 - \frac{n_w p}{K}\right]. \tag{34}$$

Setzen wir Gleichung (34) in (25) ein, wobei wir berücksichtigen, daß $d(1-p)/dt = -dp/dt$ ist, so erhalten wir die Zeitabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = K_{\text{kond.}}\left(1 - \frac{n_w}{K}\,\frac{p}{(1-p)^2}\right). \tag{35}$$

Ersetzen wir p durch $\bar{P}$ nach (22), so erhalten wir

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = K_{\text{kond.}}\left(1 - \frac{n_w}{K}\,(\bar{P} + \bar{P}^2)\right). \tag{36}$$

Es zeigt sich somit, daß man bereits bei stark vereinfachten Voraussetzungen zu Gleichungen gelangt, die sich nicht einfach in das Schema einer bimolekularen, trimolekularen usw. Reaktion einordnen lassen. In den Gleichungen (34) und (36) treten Korrekturglieder auf, die nur unter besonderen Umständen zu vernachlässigen sind. Daher ist z. B. die Rechnung, mit der FLORY[1]) einen Reaktionsverlauf nach der 3. Ordnung in den Versuchen von DOSTAL und RAFF nachzuweisen sucht, nicht beweisend. Es ist innerhalb der Fehlergrenzen ebenso gut möglich, die Reaktion etwa nach Gleichung (34) zu beschreiben (bimolekularer Verlauf mit Rückreaktion). Leider sind die bisherigen Versuche nicht unter genügend definierten Bedingungen ausgeführt, um die Reaktionskonstanten mit Sicherheit zu ermitteln. Dazu wäre es vor allem nötig, den Wassergehalt des Systems in Abhängigkeit von der Zeit genau anzugeben.

Ein gangbarer Weg, die Rückreaktion zu unterdrücken und die Reaktionsordnung der Kondensation zu ermitteln, bestünde darin, daß man das bei der Reaktion entstehende Wasser fortlaufend entfernt. Das wäre z. B. dadurch möglich, daß man die Reaktion in einem Medium ablaufen läßt, in dem Wasser unlöslich ist. Dieses trifft z. B. in den Versuchen von DAVIES[2]) zu, der die Reaktion in Dekalin vornimmt, woraus sich wahrscheinlich der sehr genau nach der 2. Ordnung gehende Verlauf bis zu einem Umsatz von 90% erklärt.

[1]) P. J. FLORY, loc. cit. [2]) M. M. DAVIES, loc. cit.

IV. Folgerungen aus den abgeleiteten Beziehungen.

a) Synthetische Hochpolymere.

Synthetische Hochpolymere werden bekanntlich wegen ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften als Werkstoffe (Kunstharze) vielfach benutzt[1]). Es fällt nun auf, daß die technisch verwendbaren Kondensate bis auf wenige Ausnahmen nicht aus linearen Kettenmolekülen aufgebaut sind. So kann man einen wertvollen Kunststoff aus Phthalsäure und Glycerin gewinnen, dagegen nicht aus Phthalsäure und Glykol. Auf Grund der vorangegangenen Ausführungen ist das ohne weiteres verständlich. Die guten technischen Eigenschaften treten im allgemeinen erst auf, wenn das Molekulargewicht eine gewisse Größe erreicht hat. Nun sahen wir, daß bei linearen Kondensaten auch unter extremen Bedingungen, wie sie der Technik nicht ohne weiteres zur Verfügung stehen, keine großen Molekulargewichte auftreten. Die Verhältnisse ändern sich indessen sofort, wenn man von einem bifunktionellen Ausgangsprodukt (z. B. Glykol) zu einem höherfunktionellen (z. B. Glycerin) übergeht. Nehmen wir beispielsweise an, daß sich aus Glycerin und Phthalsäure zunächst nur Ketten aus 10 Einheiten bilden. Dann hat jedes polymere Molekül noch durchschnittlich sechs freie, reaktionsfähige *OH*-Gruppen. Wenn im Durchschnitt nur menig mehr als eine davon reagiert, so werden diese Primärketten bereits zu außerordentlich großen dreidimensionalen Makromolekülen verbunden. Untersuchungen hierüber sind von Kienle[2]) und Carothers[3]) angestellt worden.

Ähnliches tritt nach Staudinger und Vogel[4]) bei Harnstoff-Formaldehydkondensaten auf. Diese bilden relativ kurze Primärketten, die sich zu größeren dreidimensionalen Makromolekülen zusammenlagern.

Man kann die vorangehend beschriebenen oberen Grenzen für Kondensate gelegentlich dadurch überschreiten, daß man die Reaktion auf einem Umweg durchführt. So kann man aus einer Säure das Chlorid darstellen und dieses dann mit einem Alkohol zum Ester kondensieren. Indessen wird auch dieser Weg nicht immer zum Ziel führen. Da Ester gegen Wasser immer instabil oder bestenfalls metastabil sind, würden sehr hochmolekulare Ester durch Spuren von

[1]) Vgl. G. Kränzlein und R. Lepsius, Kunststoff-Wegweiser. Berlin 1937. [2]) R. H. Kienle und A. G. Hovey, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 509; **52** (1930) 3636. [3]) W. H. Carothers, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 39. [4]) H. Staudinger und R. E. Vogel, unveröffentlichte Versuche.

Wasser wieder zu dem dem Gleichgewicht entsprechenden niederen Polymerisationsgrad abgebaut werden. Nun können metastabile Produkte bekanntlich sehr lange haltbar sein. Jedoch während der Bildung des Produktes wird es nicht das Gleichgewicht überschreiten können, das durch sämtliche möglichen Reaktionspartner, die bei der Reaktion zugegen sind, bestimmt ist. Es kann sich dadurch dem beabsichtigten „günstigen" Gleichgewicht leicht ein anderes „ungünstiges" überlagern. Daher wird z. B. bei Gegenwart von Wasser — wenn dessen Menge auch sehr gering ist — die Bildung eines Polyesters aus Säurechlorid und Alkohol immer nur bis zu dem Polymerisationsgrad fortschreiten können, der der Menge des vorhandenen Wassers und der Gleichgewichtskonstante der Esterbildung entspricht. Man wird also bei dieser Synthese genau so sorgfältig trocknen müssen, als wenn man von der Säure selbst ausgeht.

b) Natürliche Hochpolymere.

Hochpolymere Stoffe haben bekanntlich in der Natur große Bedeutung als Bau- und Betriebsstoffe der Organismen. Bei den meisten von ihnen, z. B. den Polysacchariden, ist es naheliegend, anzunehmen, daß sie durch Kondensation entstanden sind. Nun ist der Organismus darauf angewiesen, die Synthese dieser Stoffe in wässerigem Medium vorzunehmen. Das Gleichgewicht polymerer Kohlehydrate liegt jedoch in diesem weit unterhalb ihrer experimentell nachgewiesenen Molekülgröße. Das erkennt man daran, daß die Cellulose, die im nativen Zustand einen Polymerisationsgrad von mindestens 2000 hat[1]), sich leicht durch verdünnte Säuren zur Cellobiose bzw. Glukose abbauen läßt. Ihr Kondensationsgleichgewicht muß also bei einem sehr niedrigen mittleren Polymerisationsgrad liegen. Das Gleiche gilt für die Stärke. In den Organismen scheinen also außerordentlich starke Verschiebungen von Gleichgewichten vorgenommen zu werden.

Beim Aufbau hochmolekularer Stoffe benutzt der Organismus Fermente. Es bereitet indessen auch Schwierigkeiten, sich über deren Wirkungsweise ein Bild zu machen, da die bisher genauer untersuchten Fermentwirkungen nicht in der Verschiebung eines Gleichgewichtes, sondern in der Beschleunigung der Einstellung eines auch sonst mög-

[1]) H. Staudinger, Buch. H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. H. Staudinger und K. Feuerstein, Liebigs Ann. Chem. **526** (1936) 72. H. Staudinger und G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219.

lichen Gleichgewichtes bestehen. Auch durch die Einführung eines heterogenen Systems, wie es zweifellos an den Reaktionsorten vorliegt, ist nicht ersichtlich, wie ein Kondensationsgleichgewicht um Größenordnungen verschoben werden kann.

Ein weiterer Hinweis darauf, daß in den Organismen besondere Reaktionsbedingungen vorliegen, ist dadurch gegeben, daß die natürlichen Hochpolymeren eine ganz andere Polymolekularität besitzen als die synthetischen. Die löslichen Proteine sind nach SVEDBERG völlig einheitlich. Die Cellulose ist (auch im bereits schwach abgebauten Zustand) wesentlich einheitlicher als ein synthetisches Kondensat[1]), so daß die Möglichkeit besteht, daß auch die native Cellulose aus Molekülen einheitlicher Größe besteht, wie STAUDINGER und SCHWEITZER vermuten[2]).

Auf Grund dieser Befunde wäre es naheliegend anzunehmen, daß hochmolekulare Stoffe in der Natur nicht durch Kondensation aus ihren scheinbar natürlichen Bausteinen (z. B. Glukose, Aminosäuren usw.) sondern auf einem „Umweg" entstehen. Hierbei tritt aber die am Ende von Abschnitt IVa erwähnte Schwierigkeit auf. Jedenfalls müssen wir den Schluß ziehen, daß in den lebenden Organismen Reaktionsbedingungen herrschen, die sich sehr weitgehend von denen unterscheiden, die bisher im Laboratorium realisiert wurden. Mitteilungen über Versuche, in denen aus einem abgebauten hochpolymeren Stoff außerhalb des Organismus ein höhermolekularer Stoff resynthetisiert wurde, sind daher mit großer Vorsicht aufzunehmen. Lassen sie sich jedoch einwandfrei bestätigen, so verdienen sie außerordentliches Interesse vom Standpunkt der physiologischen und auch der physikalischen Chemie.

---

[1]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. [2]) H. STAUDINGER und SCHWEITZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3132.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Erwiderung auf die Bemerkungen von S. KILPI[1]) zu der Arbeit über heteropolare Molekülkolloide. I[2]).

Von

Werner Kern.

(Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.)

(Eingegangen am 20. 4. 38.)

S. KILPI schlägt in seinen „Bemerkungen“[1]) vor, die den Dissoziationsgrad darstellende Gleichung von MICHAELIS[3])

$$\alpha = \frac{k}{k + c_h}$$

(α = Dissoziationsgrad, $c_h = H^+$-Konzentration, k = Dissoziationskonstante)

bei der Anwendung von Aktivitäten in der exakten Form zu schreiben:

$$\alpha = \frac{K_0 \cdot f_u/f_A}{K_0 \cdot f_u/f_A + h}$$

($h = H^+$-Aktivität, f_A und f_u sind Aktivitätskoeffizienten des Anions und der undissoziierten Säure, K_0 = thermodynamische Dissoziationskonstante).

Dies ist bei der Anwendung auf wässerige Lösungen der polyvalenten Polyacrylsäuren nicht möglich, da wir die Aktivitätskoeffizienten f_u und f_A weder bestimmen noch berechnen können. Es ist deshalb notwendig, die Unexaktheit, die in der Anwendung der bestimmbaren H^+-Aktivität liegt, in Kauf zu nehmen. Hierbei ergibt sich eine Beziehung:

$$\alpha' = \frac{k'_0}{k'_0 + h^{1-A}},$$

(α' = Titrationsgrad, k'_0 und A sind Konstante)

die die experimentellen Daten in einem großen Bereich gut wiedergibt und die, was in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird, auch für andere polyvalente makromolekulare Säuren Gültigkeit hat. Die Messungen und Berechnungen an den Isobuttersäurelösungen sind,

[1]) S. KILPI, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 473. [2]) W. KERN, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 249. [3]) MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration. 1932. S. 42.

wie aus meiner Arbeit hervorgeht, ausschließlich zu Vergleichszwecken angeführt worden.

Das Verfahren von KILPI und Mitarbeitern[1]) zur experimentellen Bestimmung der Dissoziationskonstanten mehrbasischer Säuren aus den Minimumwerten der Pufferkapazität versagt bei so hochbasischen Säuren, wie dies auch bei den Verfahren[2]), die ich in meiner Arbeit besonders angegeben habe, der Fall ist und wie dies auch KILPI in seinen Bemerkungen angibt.

---

[1]) KILPI und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 464 und frühere Arbeiten in Z. physik. Chem.

[2]) VAN SLYKE, J. biol. Chem. **52** (1922) 525. HASTINGS und VAN SLYKE, J. biol. Chem. **53** (1922) 269. SIMMS, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1239, 1251. SIMMS und LEVENE, J. biol. Chem. **70** (1926) 319.

Antwort zur Erwiderung von Werner Kern[1]) auf die Bemerkungen[2]) zu der Arbeit über heteropolare Molekülkolloide. I[3]).

Von

S. Kilpi.

(Eingegangen am 12. 5. 38.)

Die Darstellung in der ersten Abhandlung von Kern läßt nicht erkennen, daß die von ihm für einbasische Säuren gegebene Form der Gleichung von Michaëlis unexakt ist. Die Gleichung sollte jedoch in exakter Form geschrieben werden, weil sie wegen ihrer Übersichtlichkeit auch experimentell verhältnismäßig leicht exakt behandelt werden kann.

Herr Werner Kern ist, wie es mir scheint, mit meinen Bemerkungen sachlich einverstanden. Wegen seiner obigen Erwiderung, die mir von der Redaktion aus in Korrektur gütigst zugesandt worden ist, möchte ich jedoch noch folgendes zur Erklärung hinzufügen.

Die Gleichung von Michaëlis in der von mir gegebenen Form[4]):

$$\alpha = \frac{K_0 f_w/f_A}{K_0 f_w/f_A + h}$$

ist schon deshalb auf wässerige Lösungen der polyvalenten Polyacrylsäuren nicht anwendbar, weil die Gleichung von Michaëlis theoretisch nur für einbasische Säuren abgeleitet worden ist. Eine Anwendung derselben in obiger exakten Form auf polyvalente Polyacrylsäuren habe ich deshalb natürlich nicht beabsichtigt.

Meine diesbezügliche Bemerkung bezog sich deshalb nur auf die Anwendung der Gleichung auf einbasische Säuren, und sie war verursacht, weil die Darstellung in der ersten Abhandlung von Kern nicht erkennen läßt, daß die von ihm speziell für einbasische Säuren gegebene Form[5]) der Gleichung unexakt ist. Außerdem wurde die Gleichung in dieser Form von Kern ohne Kommentar, freilich zu Vergleichszwecken, auf Isobuttersäure angewandt.

---

[1]) Werner Kern, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 145. [2]) S. Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 473. [3]) Werner Kern, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 249. [4]) S. Kilpi, loc. cit. [5]) Werner Kern, loc. cit. S. 253.

Ich fühlte mich zu meiner Besprechung über die Exaktheit der Darstellung im fraglichen Zusammenhange insbesondere deshalb veranlaßt, weil die Gleichung von MICHAËLIS wegen ihrer Übersichtlichkeit auch experimentell verhältnismäßig leicht exakt behandelt werden kann. Dies ist in bezug auf die Gleichgewichtsgleichungen im allgemeinen nicht so einfach wie bei dieser Gleichung.

Gegen die von KERN verwendete Darstellungsweise der Titrationskurve von Polyacrylsäuren habe ich keine Einwände erhoben. Nur wurde theoretisch gezeigt, daß dieser, im wesentlichen empirischen Darstellungsweise entsprechend die Titrationskurve der Polyacrylsäuren in einzelnen Stufen der Neutralisation nicht verfolgt werden kann.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Bücherschau.

Ergebnisse der Enzymforschung. Band VII. Herausgegeben von F. F. Nord und R. Weidenhagen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1928. XIV, 437 S. 29 Abb. Brosch. 32.—RM., geb. 34.—RM.

In dem neuen Band wird wieder eine Fülle zeitgemäßer Probleme erörtert. Der erste Beitrag von A. E. Stearn: The theory of absolute reaction rates applied to enzyme catalysis, setzt in gewisser Weise die Besprechung der Reaktionskinetik fort (vgl. z. B. Bd. II und VI). E. Bamann und E. Salzer berichten über die Willstätterschen Lyo- und desmo-Enzyme, Cl. Fromageot über die etwas vernachlässigten Sulfatasen, B. Helferich über das Emulsin. H. schlägt zu der leidigen Nomenklaturfrage vor, alle Fermentpräparate, die Glykoside irgendwelcher Zucker spalten können, als Emulsin zu bezeichnen und die nähere Bezeichnung nach Herkunft und Substrat zu treffen. H. Bredereck beschreibt die Nukleasen (Nukleosidasen, Nukleotidasen und Polynukleotidasen). M. L. Anson berichtet über die kürzlich gelungene Isolierung der Carboxypeptidase in kristallisierter Form und ihre Substratspezifität. Ein Problem von technischer Bedeutung wird von F. Schneider in „Enzyme in der Gerberei" angeschnitten. T. Thunberg gibt einen Überblick über die Dehydrogenasenforschung der letzten Jahre, O. Warburg über „Chemische Konstitution von Fermenten", wonach diese (was bis jetzt schon für eine ganze Anzahl von Fermenten nachgewiesen ist) als Proteide aufzufassen sind. K. Bernhauer beschreibt in „Biochemie der Essigbakterien", in wie mannigfaltiger Weise die Essigbakterien die verschiedensten Substrate abzubauen vermögen. J. Marrack befaßt sich mit den Beziehungen der Immunochemie zu den Fermenten, H. Tauber mit den eigenartigen Einwirkungen der Ascorbinsäure auf Enzyme, H. Raistrick mit der Biochemie der niederen Pilze („Moulds"), H. Karström mit der Fähigkeit der meisten Organismen, manche Fermente bei Bedarf neu bilden zu können. Ein Kapitel von A. Mittasch „Katalyse und Determinismus" beschließt den reichen Inhalt dieses Bandes.

Lohmann.

Jahrestabellen chemischer, physikalischer, biologischer und technologischer Konstanten und Zahlenwerte (Tables Annuelles). Bd. 11, I. Teil (1931 bis 1934). Paris: Hermann & Co. 1937. XXV, 493 S. Mit vielen Diagrammen. Leinen etwa 9 Dollar.

Die von Ch. Marie begründeten und bis 1930 fortgeführten Jahrestabellen waren um mehrere Jahre in Rückstand gekommen, was zum Teil an finanziellen Schwierigkeiten, zum Teil an der überwältigenden Fülle des Stoffes lag. Es wurde ein neues, ausschließlich französisches Redaktionskomitee mit N. Thon als Chefredakteur begründet, dem eine internationale Kommission zur Seite steht.

Um das Material von vier Jahren bewältigen zu können, wurde das Format, der Satzspiegel und zum Teil auch die Anordnung des Stoffes geändert. Es wurden neue Mitarbeiter herangezogen, so daß die Liste jetzt internationaler ist als früher. Auf einer Seite stehen jetzt fast anderthalbmal so viel Zahlen wie in Band 10, was trotz des klaren Druckes die Benutzung nicht gerade erleichtert. Zwei wichtige

Abschnitte (RAMAN-Effekt und Drehungsvermögen) sind noch im alten Format gedruckt und in diesem ersten Teil des 11. Bandes nicht eingeschlossen.

Von den 25 Kapiteln sind am umfangreichsten: Aktivität, Thermochemie, Dampfspannungen und dielektrische Konstanten.

Bei dem unheimlichen Anschwellen des Beobachtungsmaterials und der immer engeren Verknüpfung von Physik, Chemie und Biologie wird die Aufgabe des Registrierens und des Sichtens immer schwieriger. In diesem Bande ist man mit Kritik und Sichtung etwas weiter gegangen als früher; auch haben manche Kapitel bessere Bearbeiter gefunden als früher. Ein alphabetisches Sachregister erleichtert das Auffinden. Das später erscheinende Sachverzeichnis wird die Benutzbarkeit wesentlich erhöhen. Daß eine solche halbkritische Materialsammlung für die Herausgabe wirklich kritischer Tabellen ein gutes Hilfsmittel ist, sie aber nicht ersetzt, versteht sich am Rande. — Referent würde aus verschiedenen Gründen die Anordnung der Elemente und der anorganischen Verbindungen nach dem periodischen System der hier gewählten alphabetischen vorziehen, namentlich wenn bei sonstiger Voranstellung des Kations die Säuren alphabetisch nach dem Anion angeordnet sind. *W. A. Roth.*

Es folgen hiermit einige Sonderbesprechungen einzelner Tafeln.

Nr. 2. **P. Debye und H. Sack, Constantes diélectriques; moments électriques.** 66 Seiten.

Es werden in gedrängter Form und mit knappen zweisprachigen (englischen und französischen) Erläuterungen versehen die Messungen der Dielektrizitätskonstanten an Gasen, Flüssigkeiten, festen Körpern, wässerigen und nichtwässerigen Lösungen und Mischungen und an kolloidalen Lösungen in Tabellen zusammengestellt. Der zweite Teil des Heftes bringt in entsprechender Weise die Messungen der Dipolmomente. Frequenz- und Temperaturabhängigkeit sind berücksichtigt. Teilweise ist das Ergebnis der Messungen in Figuren wiedergegeben. Das gebrachte Material ist reichhaltig. *K. L. Wolf.*

Nr. 8. **G. Foëx, Paramagnetismus, Diamagnetismus. — L. Néel, Ferromagnetismus, Hall-Effekt.** 33 Seiten.

An zuverlässigen Zusammenstellungen über magnetische Messungen ist kein Überfluß. Man wird es daher begrüßen, daß zwei hervorragende Forscher aus dem Straßburger Institut sich der Mühe unterzogen haben, bei den aus den Jahren 1931 bis 1934 vorliegenden Ergebnissen die Spreu vom Weizen zu sondern und die offenbar zuverlässigen Werte zusammenzustellen. Freilich wird es die deutschen Benutzer etwas stören, daß die Momente in WEISSschen Magnetonen angegeben sind, d. h. einer Einheit, der man heute eine Bedeutung nicht mehr zuerkennen kann. Ferner zeigten Stichproben leider, daß bei der offenbar sehr sorgsamen Zusammenstellung der Tabellen eine Reihe von Schreib- oder Druckfehlern unterlaufen ist, die in einem solchen Tabellenwerk nicht vorkommen sollten. Die Einteilung des Abschnittes ist die folgende: Para- und Diamagnetismus (13 S.): Suszeptibilitäten, Magnet. Momente und Curie-Punkte, Theorien, Anwendungen usw. Ferromagnetismus (11 S.): Sättigung, Curie-Punkte, Permeabilität, Hysteresis usw., BARKHAUSEN-Effekt, Gyromagnet. Effekte, Magnetostriktion, Methoden. HALL-Effekt (9 S.): Einfluß des Magnetfeldes auf den elektrischen Widerstand, Supraleitfähigkeit, Thermokraft u. ä. *Klemm.*

Nr. 7. F. Wolfers, Effet Volta. Thermoélectricité. — R. Lucas, Piézoélectricité. — J. Mendousse und F. Wolfers, Conductibilité électrique métallique. Supraconductibilité. 32 S. — **Nr. 9. H. S. Harnes, Electromotive forces. — G. Åkerlöff, Oxidation—Reduction Potentials.** 45 S.

Die beiden Ergänzungshefte 7 und 9 des neuen Bandes XI bzw. XII dieses Tabellenwerkes enthalten eine Fülle interessanter Angaben. Der Inhalt ist meist sehr gut, wenn sich auch Fehlangaben (z. B. betreffend *Al*, *Sn* auf S. 60) und Lücken finden. So könnten unter den Voltapotentialen auch solche des Systems Metall—Metallsalzlösung aufgenommen werden. Bei der Angabe von EMK-Werten von Ketten könnte unter der Erklärung deutlich hervorgehoben werden, daß auch das Galvanipotential Metall 1/Metall 2 mit entscheidend eingeht. Überhaupt wäre es besser, wenn die Bezeichnung „Potential" auf einzelne Elektroden beschränkt würde, wenn dagegen bei ganzen Ketten nur von einer „EMK" gesprochen würde. Heft 9, S. 60/31 bei Fe^{++}/Fe^{+++} lies $-0{\cdot}772$ statt $+0{\cdot}772$.

Unwillkürlich wird sich dem Leser die Frage aufdrängen, ob man in Zukunft, wo die zweckmäßigere Organisation des wissenschaftlichen Schrifttums ohnehin eine immer dringender werdende Angelegenheit werden wird, nach wie vor drei solcher Tabellenwerke herausgeben soll: Landolt-Börnstein, International Critical Tables und Tables Annuelles. Die darin gestellte Aufgabe kann nur gelöst werden, wenn wirklich das gesamte einschlägige Schrifttum der ganzen Erde ausgewertet wird. Die daran gestellten Ansprüche sind auf der ganzen Erde die gleichen. Wie viel schneller könnten von Zeit zu Zeit erscheinende Ergänzungen veröffentlicht werden — bevor sie überholt sind —, wie viel Geld und Papier und vor allem Doppelarbeit des Forschers und des Bearbeiters könnten erspart werden, wie viele Fortschritte könnten erleichtert werden, kurz, viel besser könnte diese große Daueraufgabe bewältigt werden, wenn es nur ein einziges modernes und modern erhaltenes Tabellenwerk (Karteiprinzip!) auf der Erde gäbe. *E. Lange.*

Nr. 10. W. A. Roth, Thermochimie. 82 S.

Diese höchst dankenswerte Sammlung thermochemischer Daten von seiten unseres bekannten Thermochemikers enthält die neueren Messungen ab 1931. Daß dabei 82 enggedruckte Seiten herauskommen, zeigt das lebhafte Interesse, das dieser Wissenszweig neuerdings gewonnen hat. Die zunehmende Zahl an und für sich vorausberechenbarer Reaktionen, zum Teil von technischem Interesse, verlangt eben etwas genauere Daten als Berthelot und Thomsen liefern. Die Zahl der Präzisionsmessungen ist allerdings noch klein und eine Genauigkeit von 1 Promille scheint der heute erreichbare Gipfel zu sein, wenn man Messungen verschiedener Autoren auf verschiedenem Wege zusammenfaßt. Da die eigentlichen calorimetrischen Messungen heutzutage dank der elektrischen Eichung und den einheitlichen Maßsystemen leicht diese Genauigkeit liefern, liegt es stets an dem wirklichen Verlauf der beabsichtigten, anscheinend glatten Reaktion, wenn Differenzen auftreten. Leider ist bei den Einzelwerten nur vermerkt, ob der Messung zugrunde liegt eine direkte oder indirekte Reaktion oder eine Gleichgewichtsmessung usw., nicht aber wie im Landolt-Börnstein-Roth die benutzte Reaktion selbst.

v. Wartenberg.

W. Uyterhoeven unter Mitarbeit von **K. W. Hess, Elektrische Gasentladungslampen.** Berlin: Julius Springer 1938. XI, 364 S. 214 Abb. im Text. Geh. 34.— RM, geb. 36.40 RM.

Das im Laboratorium der Philips Gloeilampenfabriken entstandene Buch ist für die Bedürfnisse der Ingenieure und Techniker zugeschnitten, welche mit den Gasentladungslampen in Berührung kommen. Es beginnt daher mit einer Einführung in die kinetische Gastheorie und in die Atomtheorie einschließlich der Spektroskopie, die im wesentlichen anderen Darstellungen der gleichen Tendenz entspricht. Das 2. Kapitel „Allgemeines über Gasentladungen" erscheint in dem Gesamtrahmen des Buches etwas knapp geraten; so sind Dinge von größter Bedeutung kaum angedeutet. Das 3. Kapitel handelt von „Licht und Sehen". Es enthält die Grundbegriffe der Photometrie und der Farbenmetrik. In einem Schlußabschnitt findet man interessante Bemerkungen über das Sehen in monochromatischem Licht. Nachdem so der Leser in den ersten Kapiteln mit den Grundlagen der Physik der Entladungslampen vertraut gemacht worden ist, folgt in dem 4. Kapitel die Darstellung der technisch wichtigsten und erfolgreichsten Gasentladungslampen. Besprochen werden die Neon- und die Quecksilber-Niederdrucklampen, die Natriumlampen und die Quecksilber-Hochdruck- und Superhochdrucklampen. Die zahlreichen im Handel befindlichen und für den Photochemiker wichtigen Speziallampen werden nicht berücksichtigt. Die technischen Eigenschaften der aufgeführten Lampen werden der Absicht des Buches entsprechend gründlich behandelt. Sämtliche interessierenden technischen Daten sind übersichtlich in Tabellen zusammengefaßt. Nicht geringere Sorgfalt ist auf die physikalische Deutung aller dieser Daten verwandt. Die Forschungsarbeit der letzten Jahre ist hier außerordentlich erfolgreich gewesen, so daß man heute klare Vorstellungen über die Vorgänge in den Lampen besitzt. Über die wichtigen Arbeiten der Philips-Laboratorien auf diesem Gebiet wird ausführlich berichtet. Demgegenüber treten in der Darstellung die Bemühungen anderer Forscher zurück. So werden z. B. die fundamentalen Arbeiten von KOPFERMANN und LADENBURG über das Termgleichgewicht in der Neonsäule in dem ganzen Buche nicht erwähnt. *K. Sommermeyer.*

C. Ungewitter, Chemie in Deutschland. Rückblick und Ausblick. Berlin: Junker & Dünnhaupt 1938. 143 S. Brosch. 2.80 RM.

Neben einer kurzen Übersicht über die volkswirtschaftliche Bedeutung und Organisation der deutschen Chemie bildet fast die Hälfte des kleinen Buches ein Ausblick in die Chemie der nächsten 60 Jahre. Dieser Versuch einer Voraussage, welcher zum Teil unter Mitarbeit von bekannten Spezialisten gemacht wurde, wird nicht nur heute, sondern gerade später mit besonderem Interesse gelesen werden.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 38. 1200.

Über die stufenweise Entwässerung von Erdalkalihalogeniden, geprüft nach der Emaniermethode.

Von

Clara Lieber.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Chemisch-radioaktive Abteilung.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 5. 38.)

Mittels der Emaniermethode werden die Vorgänge bei der Entwässerung der Dihydrate von Bariumchlorid, -bromid und -jodid, sowie von Strontiumchlorid untersucht. Die Abgabe des Wassers wurde sowohl in feuchter wie in trockener Atmosphäre radioaktiv verfolgt. Es wurden Isothermen aufgenommen: 1. bei denen noch keine nachweisbare Entwässerung statthat, 2. bei denen die Dehydration zum Monohydrat erfolgt, 3. bei denen das vorher entstandene Monohydrat zum Anhydrid abgebaut wird. Aus dem Kurvenverlauf bei verschiedenen Temperaturen läßt sich qualitativ in einfachster Weise auch ein Bild über die Geschwindigkeit der einzelnen Vorgänge gewinnen.

Vorbemerkungen.

Über die Vorgänge bei der Entwässerung kristallwasserhaltiger Salze liegt naturgemäß eine große Reihe von Untersuchungen vor. Unter diesen Salzen haben insbesondere auch die Erdalkalihalogenide das Interesse einer Reihe von Forschern erregt[1]).

In neuerer und jüngster Zeit haben Crowther und Coutts[2]), Hüttig und Mitarbeiter[3]) und Benrath[4]) die Entwässerung unter verschiedenen Gesichtspunkten studiert. Vor allem verdanken wir Hüttig und Mitarbeitern ein systematisches Studium der stufenweisen Umwandlung der Dihydrate von Bariumchlorid, -bromid und -jodid und von Strontiumchlorid über die Monohydrate in die wasserfreien Salze und Feststellung der Umwandlungstemperaturen. Benrath[4]) andererseits bestimmte für eine ein für allemal gegebene Temperatur die Geschwindigkeit des Entwässerungsvorganges für

[1]) Von früheren Arbeiten seien hier genannt: E. Beckmann, J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 126, 142. H. Lescoeur, Ann. Chim. Physique (6) **19** (1890) 541; (7) **2** (1894) 98. I. Guareschi, Atti Acad. Torino **48** (1912/13) 936; **49** (1913/14) 470. G. Tschermak, Mh. Chem. **33** (1912) 1095. F. Gooch, Z. anorg. allg. Chem. **40** (1904) 27. [2]) E. Crowther und J. Coutts, Proc. Roy. Soc. London (A) **106** (1924) 219. [3]) Für die Erdalkalihalogenide siehe insbesondere G. Hüttig und Ch. Slonim, Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 65. [4]) A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937) 42.

eine große Zahl von Salzen, unter anderen auch für $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ und die entsprechenden Monohydrate.

Von der Tatsache ausgehend, daß sich die im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie ausgearbeitete „Emaniermethode" als wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung von Vorgängen an festen Substanzen schon in einer ganzen Reihe von Fällen bewährt hat, hat MUMBRAUER[1]) vor kurzem die Emaniermethode auch für die Vorgänge bei der Entwässerung einiger Erdalkalihalogenide herangezogen. MUMBRAUER konnte aus den Aktivitätskurven bei isothermer Entwässerung zu klaren Aussagen über den Entwässerungsmechanismus und die Entwässerungsgeschwindigkeit gelangen. Untersucht wurden von ihm die isotherme Entwässerung von Bariumchlorid- und Bariumbromiddihydrat in einem trockenen Stickstoffstrom. Durch röntgenographische Prüfungen konnte gezeigt werden, daß die bei der Entwässerung entstehenden Monohydrate und Anhydride sowohl untereinander als auch von den Dihydraten völlig verschiedene Gitterstrukturen aufweisen, also wohldefinierte Salze vorstellen.

Die vorliegende Untersuchung schließt sich an diese Arbeit von MUMBRAUER an. Sie umfaßt aber ein wesentlich größeres Gebiet. Außer den Dihydraten des Bariumchlorids und -bromids wurden auch die des Bariumjodids und des Strontiumchlorids in den Kreis der Untersuchung gezogen. Außerdem wurden alle Versuche sowohl im trockenen als im feuchten Gasstrom durchgeführt. In Übereinstimmung mit MUMBRAUER hat sich gezeigt, daß die Emaniermethode ein bequemes Mittel zum systematischen Studium der Entwässerungsvorgänge vorstellt, und Aussagen sowohl über die Umwandlungstemperaturen als über die Geschwindigkeit der Umwandlungen erlaubt.

Arbeitsweise.

Als emanationsabgebende Substanz wurde, wie bei MUMBRAUER, das Radiumisotop Thorium X verwendet, das von allen Bariumsalzen mischkristallartig eingebaut wird. Die Herstellung der Präparate geschah dementsprechend durch Auskristallisieren der mit dem Thorium X versetzten Bariumsalzlösung. (Beim Bariumjodid wurden die Kristalle bei etwas erhöhter Temperatur [38° bis 40°] herauskommen lassen, weil bei Zimmertemperatur höhere Hydrate als das gewünschte Dihydrat ausfallen.)

[1]) R. MUMBRAUER, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 64.

Das abfiltrierte Salz wurde in lufttrockenem Zustand fein gepulvert. Erhitzt wurde im Porzellanschiffchen im elektrischen Ofen. Da das Verhalten des Salzes bei einer jeweils festgelegten möglichst konstanten Temperatur geprüft werden sollte, wurde der elektrische Ofen auf diese Temperatur vorerhitzt und dann das Schiffchen eingeschoben. Ein Stickstoffstrom stets gleicher Geschwindigkeit diente zum Einleiten der Emanation in das Elektroskop[1]).

Für die Versuche im trockenen Gasstrom wurde der Stickstoff durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Bei der Mehrzahl der Versuche mit feuchter Luft wurde er durch eisgekühltes Wasser geleitet. Bei tiefen Temperaturen war der Stickstoff also noch nahezu mit Wasserdampf gesättigt, bei den höheren natürlich nicht mehr. Der absolute Feuchtigkeitsgehalt des Gasstroms blieb aber immer praktisch derselbe.

In allen weiter unten folgenden Figuren ist als Abszisse die Erhitzungsdauer in Minuten, als Ordinate im allgemeinen die Emanationsaktivität (Aktivität) im willkürlichen Maßstab aufgetragen. In einzelnen Fällen wurde auch das wirkliche Emaniervermögen (EmV) bestimmt und als Ordinate aufgetragen, also der genaue Prozentsatz der aus dem Salz entweichenden Emanationsmenge zur Gesamtmenge der in dem Salz gebildeten. Das EmV war, wie bei einem kristallisierten anorganischen Salz zu erwarten, bei Zimmertemperatur sehr klein, nämlich immer weniger als 1%.

Allgemeiner Kurvenverlauf.

Der allgemeine Verlauf der Kurven ergibt sich aus folgenden Tatsachen: Ändert der über das Salz geleitete Gasstrom nichts an der Zusammensetzung des Salzes, findet also keine Wasserabgabe statt, so stellt sich nach wenigen Minuten eine konstante Aktivität in dem Elektroskop ein, sie entspricht der bei der betreffenden Temperatur abgegebenen Emanationsmenge. Ändert sich etwas an der Zusammensetzung des Salzes, etwa durch allmähliches Austrocknen im trockenen Gasstrom oder durch schnelle Dehydration bei erhöhter Temperatur, dann wird aus dem Präparat eine zusätzliche Menge von Emanation abgegeben. Im ersteren Falle erhalten wir einen allmählichen Emanationsanstieg, im letzteren einen sehr schnellen Anstieg und darauffolgenden Abfall. Je nach den Arbeitsbedingungen ver-

[1]) Über Einzelheiten der Apparatur siehe bei O. Hahn und V. Senftner, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191.

läuft dabei die Wasserabgabe nur bis zum Monohydrat oder sie geht weiter bis zum Anhydrid. Geht sie bei einer bestimmten Temperatur nur bis zum Monohydrat, dann ändert sich der weitere Verlauf der Kurve nicht mehr, oder sie sinkt etwas ab: man erhält die Emanationswerte für das aufgelockerte Gitter, zusätzliche Emanationsabgabe durch abgegebenes Wasser findet nicht mehr statt. Bestimmt man den Versuch mit frischem Ausgangsmaterial bei einer höheren Temperatur, dann verläuft die Abgabe des ersten Mols Wasser schneller als vorher, der Aktivitätsanstieg wird steiler; danach beginnt das zweite Mol Wasser zu entweichen. Die Abgabe dieses zweiten Mols Wasser erfolgt immer viel langsamer als die des ersten, der neue Anstieg der Aktivität verläuft allmählich[1]). Wird bei noch höherer Temperatur gearbeitet, dann erfolgt ein äußerst plötzlicher Wasserausbruch für das erste Mol, und auch die Abgabe des zweiten Mols Wasser wird durch eine neue starke Aktivitätszunahme erkenntlich. Das Ende des Wasserausbruches erkennt man an dem starken Abfall der Aktivität. Man kann in der geschilderten Weise die stufenweise Wasserabgabe aus den Dihydraten im trockenen und feuchten Gasstrom bei verschiedenen Temperaturen recht genau verfolgen und durch Wägung der Präparate vor und nach einer gewissen Erhitzungsdauer kontrollieren. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt und kurz erörtert.

Entwässerung von Bariumchlorid, -bromid und -jodid im feuchten Stickstoffstrom.

Es wurde eine große Zahl von Isothermen aufgenommen, um ungefähr die Temperaturen zu ermitteln, bei denen der Abbau in das Monohydrat und der weitere Abbau in das Anhydrid stattfindet. In den Fig. 1 bis 3 sind die Temperaturkurven wiedergegeben, bei denen

1. noch keinerlei nachweisbare Entwässerung statthat,
2. bei denen sicher bereits die Dehydration zum Monohydrat erfolgt (Fig. 1),
3. bei denen noch immer die Dehydration nur bis zum Monohydrat stattfindet (Fig. 2),
4. bei denen das vorher entstandene Monohydrat zum Anhydrid abgebaut wird (Fig. 3).

Zu 1. und 2. Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 für die drei Halogenide wiedergegeben. Bei 41·5° (und natürlich auch bei tieferer

[1]) Siehe auch A. Benrath, loc. cit.

Temperatur) tritt im bei 0° mit H_2O-Dampf gesättigten Gasstrom noch bei keinem der drei Halogenide eine merkliche Veränderung der Aktivität ein (Kurven *a* der Fig. 1). In Übereinstimmung hiermit zeigten alle drei Halogenide auch nach vierstündigem Erhitzen noch ihren ursprünglichen Wassergehalt.

Anders werden die Verhältnisse beim Erhitzen auf 49·5°. Das anfängliche recht niedrige EmV steigt allmählich an und läßt dem-

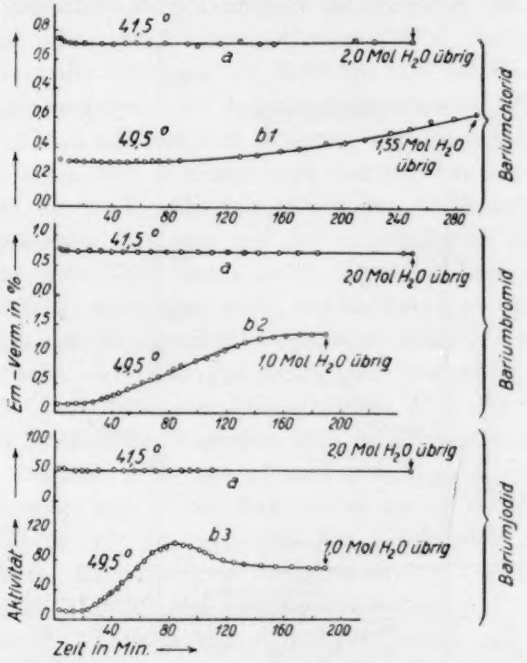


Fig. 1. Bariumhalogenide im feuchten Gasstrom. Noch keine Wasserabgabe bei 41·5 °, verschieden schnelle erste Wasserabgabe bei 49·5 °.

entsprechend auf eine Veränderung der Salze schließen (Fig. 1). Daß das anfängliche EmV für die einzelnen Präparate nicht genau gleich ist, kann von einer verschiedenen Teilchengröße der Salzpulver herrühren. Auch wurde hier kein besonderer Wert auf eine sehr exakte Absolutbestimmung gelegt, weil es sich bei dieser Arbeit ja um die Feststellung von Aktivitätsänderungen handelt. Beim Chlorid setzt, wie die Fig. 1 Kurve *b 1* zeigt, diese Veränderung ganz allmählich ein, beim Bromid (*b 2*) erfolgt sie schneller, beim Jodid (*b 3*) am schnellsten. Man muß daraus unmittelbar auf eine

verschiedene Entwässerungsgeschwindigkeit der drei Salze schließen. Gewichtsbestimmungen bestätigen dieses Ergebnis. Beim Bariumchlorid sind nach fast fünfstündigem Erhitzen auf 49·5° noch 1·55 Mol Wasser übrig. Die Dehydratation hat also eingesetzt, ist aber noch nicht bis zum Monohydrat fortgeschritten. Beim Bariumbromid liegt schon nach 3 Stunden das Monohydrat vor; beim Jodid war es offensichtlich schon nach 2 Stunden entstanden. Der Aktivitäts-

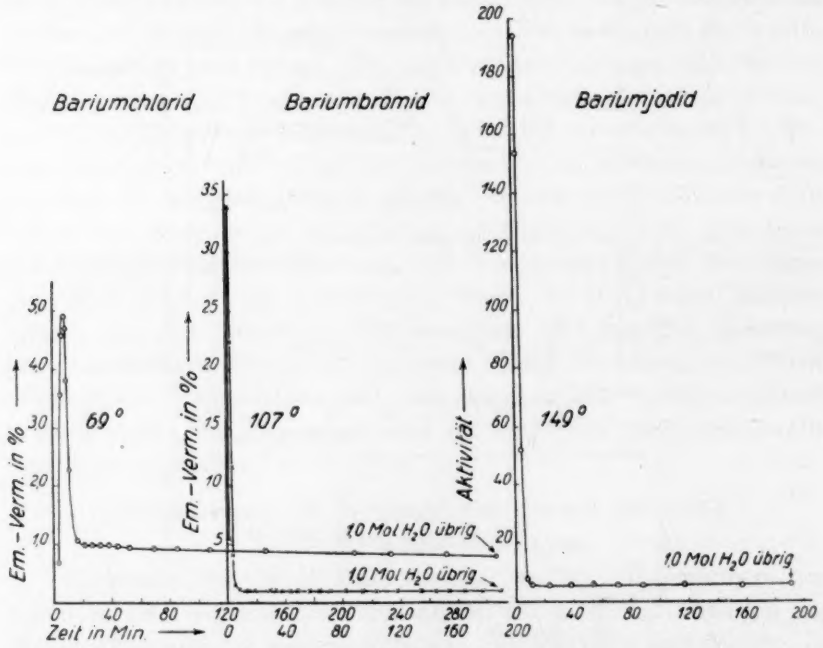


Fig. 2. Bariumhalogenide im feuchten Gasstrom. Zunehmende Temperaturbeständigkeit der Monohydrate vom Chlorid über das Bromid zum Jodid.

abfall beim Jodid nach 100 Minuten deutet nämlich darauf hin, daß schon zu dieser Zeit das meiste Wasser abgegeben ist. Die Geschwindigkeit der Abgabe des ersten Mols Wasser wächst also bei gleicher Temperatur vom Chlorid über Bromid zum Jodid.

Während so in feuchter Atmosphäre das erste Mol Wasser bei allen drei Dihydraten bei nahe beieinander liegenden Temperaturen, wenn auch mit sehr verschiedener Geschwindigkeit abgegeben wird, liegen die Verhältnisse für die endgültige Anhydridbildung völlig anders. Die Temperaturen, bei denen das zweite Mol Wasser entweicht,

steigen sehr stark an vom Chlorid über Bromid zum Jodid. In der Fig. 2 sind zunächst noch drei Isothermen wiedergegeben, bei denen das Monohydrat noch beständig ist, und zwar eine für das Chlorid bei 68°, eine für das Bromid bei 107° und eine für das Jodid bei 149°. Die Kurven sind dadurch charakterisiert, daß in den ersten Minuten ein außerordentlich schneller Anstieg des EmV beobachtet wird, der auf einen entsprechend schnellen Wasserausbruch unter Mitnahme der Emanation zurückzuführen ist (Bildung von Monohydrat aus Dihydrat). Bei der Chloridisotherme (68° C) kann man noch deutlich die schnelle Zunahme der Aktivität und den dann folgenden Abfall messend verfolgen; bei der Bromidisotherme (107°) ist dieser Anstieg und Abfall auf ein paar Minuten zusammengedrängt; beim Jodid (149°) beobachtet man nur noch den rapiden Abfall. In allen drei Fällen ist nur das Monohydrat entstanden. Aber selbst bei mehrstündigem weiterem Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen ändert sich an dem EmV nichts mehr. Dies bedeutet, daß weiteres Wasser nicht mehr abgegeben wird; das Monohydrat bleibt erhalten.

Wird nun die Temperatur stufenweise erhöht und neues Dihydrat verwendet, dann wird die der Abgabe des ersten Mols Wasser entsprechende Aktivitätsspitze immer steiler, aber auch ein allmählicher zweiter Anstieg der Aktivität tritt in Erscheinung: das zweite Mol Wasser beginnt auszutreten; und die Abgabe dieses zweiten Mols Wasser prägt sich in den Isothermen um so deutlicher aus, je höher die Temperatur ist. Aus der Fig. 3 läßt sich dies deutlich erkennen. Beim Bariumchlorid beobachten wir bei 81° nach der ersten Spitze ein allmähliches Ansteigen der Aktivität, entsprechend einer langsamen Anhydrisierung. Bei 98° sehen wir eine zweite Spitze, die Anhydridbildung verläuft sehr schnell. Ganz entsprechend verhalten sich das Bromid und das Jodid, nur sind die Temperaturen, bei denen das zweite Mol Wasser fortgeht, zum Jodid fortschreitend immer höher (Fig. 3).

Natürlich hängen die Temperaturen, bei denen die stufenweisen Entwässerungen eintreten, von dem Partialdruck des Wasserdampfes in dem Stickstoffstrom ab, der über die Hydrate geleitet wird. Deshalb sind auch die hier gewonnenen Zahlen nicht unmittelbar mit den Entwässerungstemperaturen zu vergleichen, die Hüttig und Slonim[1]) erhalten haben. Denn diese Forscher führten den Hydratabbau isobar bei 10 mm Quecksilberdruck im Tensi-Eudiometer

[1]) G. Hüttig und Ch. Slonim, loc. cit.

aus. Im großen und ganzen sind aber die Ergebnisse von HÜTTIG und uns durchaus verträglich miteinander.

Um den Einfluß eines höheren Wasserdampfpartialdruckes auf das Einsetzen der stufenweisen Entwässerung zu prüfen, haben wir beim Bariumchlorid auch noch einige Isothermen aufgenommen, bei denen der Stickstoff nicht durch eisgekühltes Wasser, sondern durch Wasser von 20° C geleitet wurde. Die Dampfspannung betrug jetzt also etwa 18 mm. Hier wurde die erste Wasserabgabe statt

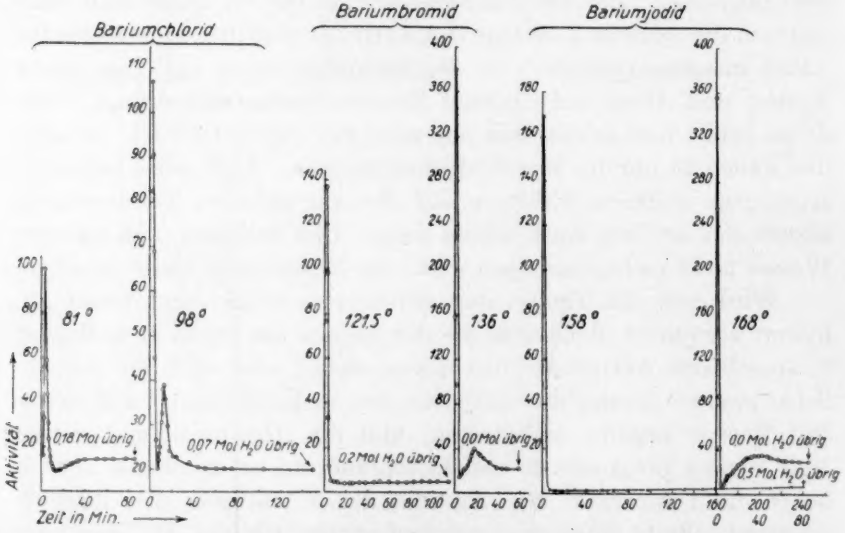


Fig. 3. Bariumhalogenide im feuchten Gasstrom. Stufenweise Entwässerungen zum Anhydrid bei steigenden Temperaturen.

bei 49·5° erst bei 55° beobachtet, und die Zersetzung des Monohydrates zum Anhydrid statt bei 81° erst bei 88·5°. Wie zu erwarten, sind die Zersetzungstemperaturen jetzt höher, aber groß sind die Unterschiede nicht.

Entwässerung von Bariumchlorid, -bromid und -jodid im trockenen Stickstoffstrom.

Im trockenen Gasstrom ist der Verlauf der Entwässerung naturgemäß anders als im feuchten Gasstrom. Alle drei Dihydrate haben schon bei Zimmertemperatur eine erhebliche Dampftension. Die Entwässerung setzt daher schon bei Zimmertemperatur deutlich ein[1]).

[1]) E. BECKMANN, loc. cit.

Es wird hier davon abgesehen, alle aufgenommenen Isothermen wiederzugeben. Für das Bariumchlorid sind einige charakteristische Isothermen in der Fig. 4 aufgezeichnet. Bei 32° sind nach 5 Stunden noch 0·8 Mol Wasser übrig. (Eine Isotherme bei 37·5° ergab nach 7 Stunden noch 0·3 Mol Wasser.) Der Abbau erfolgt also hier über das Monohydrat hinaus. Eine stufenweise Entwässerung wird bei diesen niedrigen Temperaturen nicht beobachtet, der Aktivitätsanstieg ist völlig kontinuierlich. Aber bei der 50°-Isotherme finden

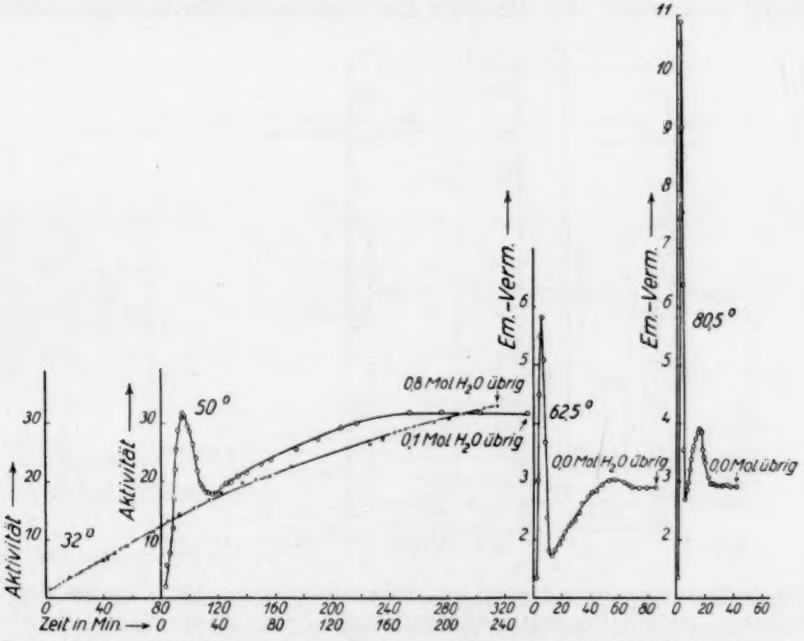


Fig. 4. Bariumchlorid im trockenen Gasstrom. Kontinuierliche Abgabe des Wassers bei 32°, Ausbildung der Stufen mit steigender Temperatur.

wir wieder eine deutliche Spitze in der Aktivität, der Abgabe des ersten Mols Wasser entsprechend; die Abgabe des zweiten Mols prägt sich durch die ganz allmähliche Aktivitätszunahme aus. Bei 62·5° ist die erste Spitze sehr steil, und eine zweite Spitze beginnt sich anzuzeigen. Bei 80·5° ist die stufenweise Entwässerung durch zwei scharfe Spitzen klar zu erkennen; die erste ist, wie zu erwarten, sehr viel steiler als die zweite. Die Ergebnisse stimmen mit denen von Mumbrauer durchaus überein[1]).

[1]) R. Mumbrauer, loc. cit.

Gehen wir über zum Bromid und Jodid, dann erhalten wir im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie bei den Versuchen im feuchten Gasstrom: das zweite Mol Wasser wird bei dem Bromid und noch ausgeprägter beim Jodid viel schwerer abgegeben als beim Chlorid. Die Zersetzung der Dihydrate beginnt, wie beim Chlorid, auch hier schon bei Zimmertemperatur, sie geht aber innerhalb eines beträchtlichen Temperaturbereiches nicht über die Monohydrate hinaus. In der Fig. 5 sind je zwei Isothermen für das Bromid und das Jodid ausgewählt, die die erste Entwässerungsstufe anzeigen. Auf-

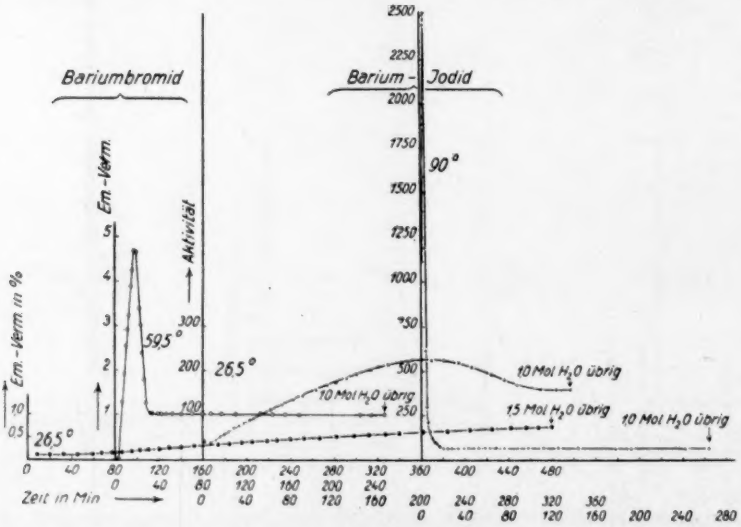


Fig. 5 Bariumbromid und -jodid im trockenen Gasstrom. Abbau zu den Monohydraten; größere Temperaturbeständigkeit des Jodids gegenüber dem Bromid.

fallend ist wieder, daß bei 26·5° die Abgabe des ersten Mols Wasser beim Jodid deutlich schneller erfolgt als beim Bromid. Selbst nach 8 Stunden sind beim Bromid noch 1·5 Mol Wasser übrig, während das Jodid nach etwa 4 Stunden schon ganz zum Monohydrat abgebaut ist. Man sieht dies an dem allmählichen Rückgang der Aktivität nach dieser Zeit. Die Isotherme bei 59·5° für das Bromid gibt wieder die deutliche Spitze der ersten Entwässerungsstufe. Die Aktivität bleibt dann konstant, das zweite Wasser geht immer noch nicht fort. Entsprechendes sehen wir beim Jodid bei 90°: Eine sehr steile Spitze, der ersten Entwässerungsstufe entsprechend, darauffolgende Konstanz der Aktivität, keine Weiterzersetzung des Monohydrats. Um

die Monohydrate des Bromids und des Jodids zum Anhydrid abzubauen, sind höhere Temperaturen nötig. Die Fig. 6 gibt hierüber einige Ergebnisse.

Für das Bromid zeigt die Isotherme bei 69·5° einen Abbau über das Monohydrat hinaus. Nach etwa 3 Stunden sind nur noch 0·85 Mol Wasser übrig; bei 98° nach derselben Zeit nur noch 0·1 Mol; bei 121° geht auch die Abgabe des zweiten Mols Wasser schnell vor sich: Ausbildung einer kleinen Aktivitätsspitze; nach einer halben Stunde ist das Salz wasserfrei.

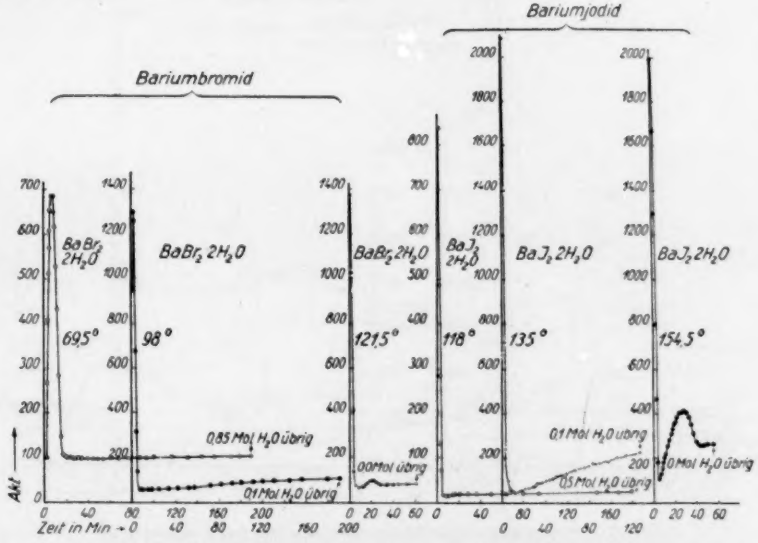


Fig. 6. Bariumbromid und -jodid im trockenen Gasstrom. Außerordentlicher Unterschied in der Abgabe des ersten und des zweiten Mols Wasser.

Beim Jodid liegen die entsprechenden Temperaturen höher. Bei 118° geht das zweite Mol Wasser erst ganz allmählich heraus, bei 135° schneller; bei 154·5° sehr schnell mit deutlicher Aktivitätsspitze auch bei der Abgabe des zweiten Mols.

Entwässerung von Strontiumchlorid-Dihydrat.

Das aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisierende Strontiumchlorid enthält 6 Mol Wasser. Bei diesem Salz gelang es nicht, das Radiumisotop *ThX* in das Gitter einzubauen. Der Grund hierfür liegt offenbar darin, daß ein dem Strontiumhexahydrat entsprechendes Barium- bzw. Radiumhexahydrat nicht

existiert, und daß deshalb ein mischkristallartiger Einbau von Radium (*Th X*) in das Gitter des Strontiumsalzes nicht erfolgen kann. Für die im folgenden beschriebenen Versuche wurde deshalb das Strontiumchlorid als Dihydrat ausgefällt. Dies gelingt durch Auflösen des Hexahydrats in heißem Eisessig und Abkühlenlassen[1]). Das Thorium X als Emanation liefernde Substanz wurde mit etwas Salzsäure der Strontiumlösung vor dem Kristallisieren zugefügt. Daß das Dihydrat im Gegensatz zum Hexahydrat das Radiumisotop *Th X* in sein Gitter einbaut, ließ sich sehr deutlich auf radio-

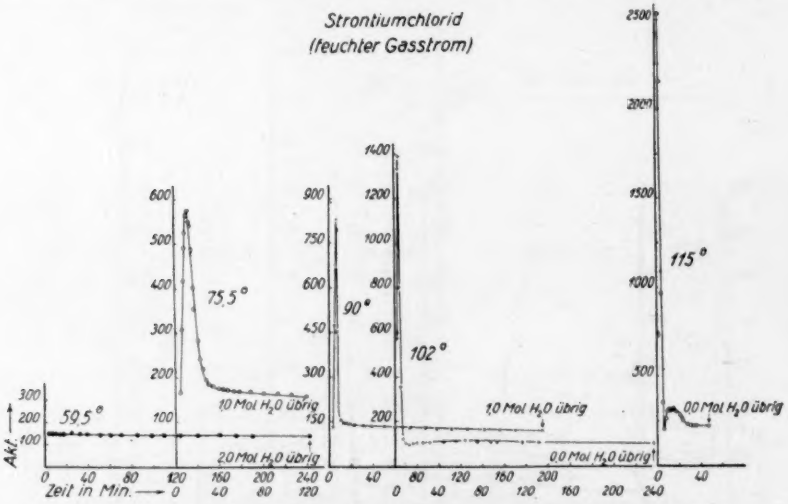


Fig. 7. Strontiumchloriddihydrat im feuchten Gasstrom.
Stufenweise Entwässerung wie beim Bariumchlorid, aber bei höheren Temperaturen.

graphischem Wege erkennen. Die Radiographien des aktiven Dihydrats zeigen homogene Schwärzung durch die ganze Kristallmasse hindurch. Die des Hexahydrats gaben vereinzelte dunkle Pünktchen, zuweilen Streifen, von eingeschlossener oder nicht genügend ausgewaschener Mutterlauge herrührend; die Kristalle selbst schwärzten die Platte nicht.

Mit dem Strontiumdihydrat wurden nun in genau der gleichen Weise wie bei den Bariumsalzen eine Reihe von Isothermen aufgenommen, und zwar wieder sowohl im feuchten als im getrockneten Gasstrom. Die Ergebnisse sind aus den Fig. 7 und 8 ohne Schwierig-

[1]) A. Benrath, J. prakt. Chem. (2) **72** (1905) 237.

keit abzulesen. Im feuchten Gasstrom (Fig. 7) ist die Emanationsabgabe bei 59·5° noch völlig konstant. Ein Verlust von Wasser ist deshalb auch nach 4 Stunden noch nicht beobachtbar. Die Isotherme bei 75·5° zeigt aber schon die steile Spitze, die einem sehr schnellen Entweichen von Wasser entspricht. Man kann daraus schließen, daß die Abgabe des Wassers schon bald nach 59·5° einsetzt. Das Monohydrat bleibt, wie die Isotherme bei 90° zeigt, bei dieser Temperatur noch erhalten. Der Dampfdruck beider Hydratstufen ist also

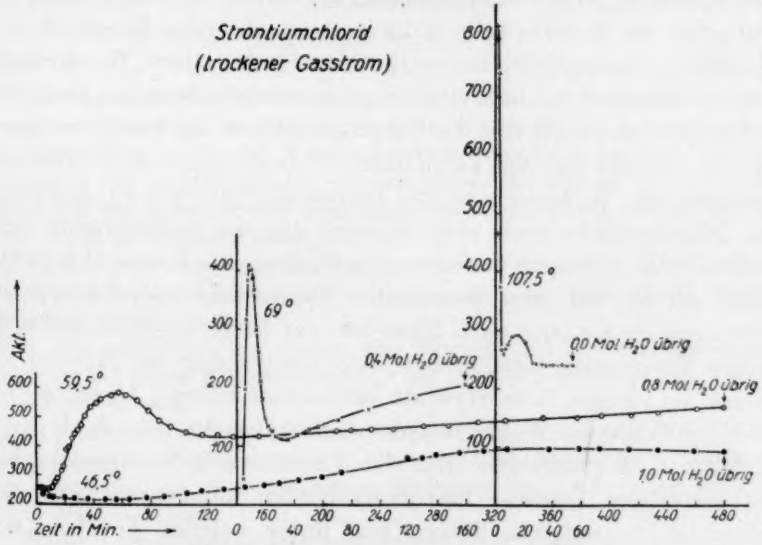


Fig. 8. Strontiumchloriddihydrat im trockenen Gasstrom.
Stufenweise Entwässerung, aber bei höheren Temperaturen als beim Bariumchlorid.

beim Strontiumchlorid wesentlich geringer als beim Bariumchlorid, aber etwas größer als beim Bariumbromid.

Bei 102° erfolgt allmählich die Anhydrisierung des Monohydrats, bei 115° geht sie schnell vor sich, wie die zweite Spitze der Isotherme bei dieser Temperatur erkennen läßt (Fig. 7). Auch beim Strontiumchlorid sind die Ergebnisse unserer Messungen durchaus verträglich mit denen auf andere Weise erhaltenen von Hüttig und Slonim.

Die Ergebnisse der Entwässerung des Strontiumdihydrats im trockenen Gasstrom bringt schließlich die Fig. 8. Im Gegensatz zu den Bariumhalogeniden wird bei Zimmertemperatur noch kein Wasser abgegeben. Selbst bei 46·5° erfolgt die Entwässerung erst sehr all-

mählich und geht nicht über das Monohydrat hinaus. Die Isothermen bei 59·5°, 69° und 107·5° zeigen dann wieder deutlich den immer schneller werdenden stufenweisen Abbau zum Anhydrid.

Diskussion der Ergebnisse.

Wenn wir die im vorstehenden wiedergegebenen Figuren überblicken, so läßt sich wohl klar ersehen, daß die Emaniermethode ein geeignetes Mittel ist, die Vorgänge bei der Entwässerung von Hydraten sehr sinnfällig wiederzugeben. Ein ungefährer Überblick über das Verhalten des Hydrats beim Erhitzen — z. B. erstes Einsetzen einer Zersetzung, Haltepunkte bei bestimmten Hydratstufen, Geschwindigkeit der Reaktion — läßt sich schon in wenigen Stunden gewinnen. Sicher wird man auch hier die Vorgänge, falls es notwendig erscheint, schärfer erfassen können, als es bisher in dieser allgemeinen Übersicht geschehen ist. So kann man das Temperaturintervall, zwischen dem eine Wasserabgabe noch nicht einsetzt und wo sie bestimmt nachweisbar wird, in engere Grenzen einschließen. Auch wird sich prüfen lassen, ob ein bei einer bestimmten Temperatur zuerst merkbarer Entwässerungsvorgang nach Einsetzen der Reaktion dann schon bei tieferer Temperatur fortschreitet, eine Erscheinung, die Hüttig und Slonim an einigen ihrer Hydrate beobachtet haben. Durch stufenweise Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes des über die Hydrate geleiteten Gasstromes wird man den Partialdruck der einzelnen Hydrate ermitteln können. Selbstverständlich kann man auch feststellen, ob, in welchem Tempo und unter welchen Feuchtigkeitsbedingungen die ganz oder teilweise entwässerten Salze wieder Wasser aufnehmen und dergleichen mehr.

Die Verwendbarkeit der Methode scheint dabei nicht nur auf solche Salze beschränkt zu sein, welche die die Thoremanation liefernden Isotope des Thoriums oder Radiums (*RdTh* oder *ThX*) mischkristallartig in ihr Gitter aufnehmen; sondern es genügt augenscheinlich auch, wenn die radioaktive Atomart adsorptiv an einem oberflächenreichen Niederschlag angelagert werden kann, was bei nicht zu leicht löslichen Niederschlägen sehr oft der Fall ist. Untersuchungen über solche Niederschläge sind im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie im Gange.

Herrn Prof. O. Hahn danke ich herzlich für die Anregung und freundliche Unterstützung der Arbeit.

Pyknometrische Präzisionsmethode für feste Körper, Flüssigkeiten und Lösungen.

Neubestimmung der Dichte bei 0° C von wässerigen Natrium- und Kaliumchloridlösungen. Beitrag zum scheinbaren Molvolumen dieser Elektrolyte im gelösten Zustande.

Von

T. Batuecas.

(Eingegangen am 4. 4. 38.)

Die hier angestellten Untersuchungen über Dichte und Konzentration wässeriger Natrium- und Kaliumchloridlösungen bei 0° C hatten als hauptsächlichstes Ziel, festzustellen, ob die von MASSON-GEFFCKEN-REDLICH angegebene Beziehung der linearen Abhängigkeit zwischen dem scheinbaren Molvolumen (φ) starker Elektrolyte und der Quadratwurzel ihrer Konzentration ($C_v^{1/2}$) auch für mittlere und kleine Werte der Konzentration gültig sei.

Nach den mit der pyknometrischen Methode des Verfassers im Konzentrationsbereich von 0·5 bis 0·02 norm. ausgeführten Messungen scheint es erlaubt, folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die scheinbaren Molvolumina von Natrium- und Kaliumchloridlösungen sind in der Tat lineare Funktionen von $C_v^{1/2}$ und zwar für Werte von C_v im Intervall von 0·5 bis 0·2 norm.

2. Für Konzentrationen unterhalb 0·2 norm. zeigen die Kurven — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von W. GEFFCKEN und Mitarbeitern — eine merkliche Krümmung, die sie in der unteren Hälfte der Form sehr flacher S-Kurven ähnlich erscheinen läßt.

3. Bei Konzentrationen unterhalb von 0·02 norm. werden die experimentellen Fehler der hier verwendeten pyknometrischen Methode so groß, daß man eine Genauigkeit der Ergebnisse nicht verbürgen kann. Der Verfasser stand daher vor der Unmöglichkeit, die Messungen nach den sehr geringen Konzentrationen hin weiterzutreiben.

4. Da der Verlauf der Kurven für sehr geringe Werte von C_v nicht ermittelt werden konnte, ist jede Extrapolation von $C_v^{1/2}$ auf Null mit Willkür behaftet. Unter diesem ausdrücklichen Vorbehalt gibt Verfasser die folgenden Werte für die scheinbaren Molvolumina bei unendlicher Verdünnung für die beiden Chloride an:

$$\varphi_{0_{NaCl}} = 12{\cdot}70_4 \pm 0{\cdot}003 \text{ cm}^3 \text{ bei } 0° \text{ C},$$
$$\varphi_{0_{KCl}} = 23{\cdot}71_3 \pm 0{\cdot}006 \text{ cm}^3 \text{ bei } 0° \text{ C}.$$

Es sei noch bemerkt, daß diese letzteren Werte, deren Übereinstimmung mit den von O. REDLICH und P. ROSENFELD früher berechneten ($\varphi_{NaCl} = 12{\cdot}59 \pm 0{\cdot}1$ cm^3 und $\varphi_{KCl} = 23{\cdot}66 \pm 0{\cdot}1$ cm^3) ausgezeichnet ist, nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnen wurden, und zwar unter Benutzung der eigenen diesbezüglichen Daten von Natrium- und Kaliumchloridlösungen, für welche der Zusammenhang von φ und $\sqrt{C_v}$ genau linear bleibt.

Die pyknometrische Methode, die schon bei früheren Untersuchungen zu Dichtebestimmungen bei 0° C von einigen Flüssigkeiten und festen Körpern (Quecksilber[1]), Toluol, Kalkspat, Natriumchlorid, Magnesium und Aluminium[2])) benutzt wurde, schien auch für Lösungen geeignet. Es war daher von Interesse, Dichtebestimmungen bei 0° C von Kalium- und Natriumchloridlösungen im Konzentrationsintervall von 0·5 bis 0·02 norm. vorzunehmen. Das Ziel der in dieser Arbeit zur Debatte stehenden Messungen war, die Gültigkeit der von MASSON-GEFFCKEN-REDLICH angegebenen Beziehung zu prüfen, nach der das scheinbare Molvolumen φ starker Elektrolyte eine lineare Funktion der Quadratwurzel der Volumenkonzentration ist:

$$\varphi = \varphi_0 + K\sqrt{C_v}, \tag{1}$$

worin K eine Konstante und φ_0 das scheinbare Molvolumen bei unendlicher Verdünnung bedeuten. Bekanntlich ist diese Abhängigkeit zuerst in empirischer Form von O. MASSON[3]) und dann von W. GEFFCKEN[4]) an Hand experimenteller und zwar der genauesten zur Zeit bekannten Daten angegeben worden. Andererseits haben O. REDLICH und P. ROSENFELD[5]), von der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der starken Elektrolyte ausgehend, die Beziehung abgeleitet:

$$\varphi = \varphi_0 + \tfrac{2}{3} q \cdot w^{3/2} \cdot \sqrt{C_v}, \tag{2}$$

die von ähnlicher Form ist wie die vorhergehende und worin — neben den bereits bekannten Größen — bedeuten: w ein Faktor, der von der Wertigkeit der anwesenden Ionen abhängt und q ein Parameter, dessen Größe — abgesehen von einigen universellen Konstanten — bedingt wird durch die Temperatur und einige Eigenschaften des Lösungsmittels. Wenn auch beide Gleichungen (1) und (2) von ähnlicher Form sind, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß sie nicht streng identisch sind, besonders wenn man berücksichtigt, daß die erste für relative Größen mittlerer und hoher Konzentrationen abgeleitet ist, während die zweite schon durch ihre Ableitung nur eine erste Annäherung darstellt, die einzig und allein für sehr verdünnte Lösungen gilt. Die späteren Untersuchungen, besonders die von W. GEFFCKEN und Mitarbeitern[6]), haben übrigens erwiesen,

[1]) T. BATUECAS und F. L. CASADO, Bol. de la Universidad de Santiago de Compostela, Oktober-Dezemberheft 1935; J. chem. Physics **33** (1936) 41. [2]) T. BATUECAS und F. L. CASADO, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 197. [3]) O. MASSON, Philos. Mag. (7) 8 (1929) 218. [4]) W. GEFFCKEN, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 1. [5]) O. REDLICH und P. ROSENFELD, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 65. [6]) W. GEFFCKEN, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 1; W. GEFFCKEN und

daß die Phänomene in der Tat viel komplizierter sind, als Gleichungen (1) und (2) wiedergeben.

Einerseits kommt es vor, daß in einem sehr ausgedehnten Konzentrationsbereich die Darstellung φ gegen $\sqrt{C_v}$ nicht die Form gerader Linien, sondern sehr flacher S-Kurven annimmt, während andererseits die für den Faktor q experimentell ermittelten Werte bei verschiedenen Salzen vom selben Typus bemerkenswerte Differenzen aufweisen. Dies Verhalten steht aber im Widerspruch mit Formel (2), wonach der in Rede stehende Faktor bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Lösung konstant bleiben sollte. Immerhin werden die Bemühungen von REDLICH und ROSENFELD[1]) verständlich; denn sollten die individuellen Differenzen auch bei sehr verdünnten Lösungen zutage treten, würde nicht nur jede Extrapolation zur Erlangung von φ_0 sehr schwierig, sondern auch die Anwendbarkeit der DEBYE-HÜCKELschen Theorie nicht am Platze sein. Man sieht, welche Bedeutung der Kenntnis vom Verhalten der Elektrolyte in möglichst geringen Konzentrationen zukommt. Um von diesem Gesichtspunkt aus einen experimentellen Beitrag zur Frage der MASSON-GEFFCKEN-REDLICHschen Beziehung zu geben, wurden die Messungen von Dichte und Konzentration verschiedener Natrium- und Kaliumchloridlösungen bei 0° C vorgenommen. Bei der verwendeten pyknometrischen Methode kann nun bei Konzentrationen unterhalb 0·02 norm. leider keine Gewähr für die Genauigkeit der Ergebnisse geboten werden. Der Verfasser hat — ohne dies vorher zu wissen — sich gezwungen gesehen, die Messungen bei diesem Punkte abzubrechen.

Die Dichtebestimmungen der verschiedenen Lösungen im Konzentrationsintervall von 0·5 bis 0·2 norm. wurden mit dem Pyknometer Nr. I (das schon früher bei den Dichtebestimmungen des Quecksilbers und anderer Körper benutzt wurde) durchgeführt. Sein Volumen beträgt $25{\cdot}4051_8 \pm 0{\cdot}00008$ ml. Für das Studium der verdünnten Lösungen war ein anderes Pyknometer — im folgenden mit Nr. IV bezeichnet — von viel größerem Fassungsvermögen erforderlich. Das äußere Volumen des dazugehörigen mit Quecksilber beschwerten Gegengewichtes, das aus demselben Glas wie das Pyknometer angefertigt war, wurde in der üblichen Weise nach der hydrostatischen Methode auf $\pm 1{\cdot}0$ cm³ bestimmt. Die Eichung des Pyknometers Nr. IV mit vorher abgekochtem, zweimal destilliertem Wasser nach der bereits beschriebenen Methodik[2]) ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Werte.

D. PRICE, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 81; A. KRUIS, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 1; W. GEFFCKEN, A. KRUIS und L. SOLANA, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 317.

[1]) O. REDLICH und P. ROSENFELD, Z. Elektrochem. **37** (1931) 705. [2]) T. BATUECAS und F. L. CASADO, loc. cit.

Tabelle 1.

Nummer der Eichung	Volumen des Pyknometers Nr. IV
1	148·5256 ml
2	148·5271 „
3	148·5257 „
4	148·5267 „
5	148·5261 „
	Im Mittel: 148·5262 ± 0·0003 ml.

Da die äußeren Abmessungen der beiden Pyknometer nicht allzu verschieden waren, konnten alle für die Eichungen und Dichtebestimmungen der verschiedenen Lösungen erforderlichen Wägungen auf ein und derselben sehr empfindlichen Waage (Modell Kaiser & Sievers, Hamburg) durchgeführt werden. Diese schon bei den vorhergehenden Arbeiten benutzte Waage gibt bei einer Belastbarkeitsgrenze von 500 g eine Genauigkeit von ± 0·01 mg. Alle Wägungen, für deren Durchführung ein sorgfältig geeichter Gewichtssatz[1]) von der Firma Scholl & Dupont, Genf, zur Verfügung stand, wurden zweimal bei gleichbleibender Belastung mit der Methode der Schwingungen vorgenommen, der Nullpunkt wurde vor und nach jeder Wägung kontrolliert. Für die Auswertung der Ergebnisse war es auf jeden Fall erforderlich, die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum vornehmen zu können, wozu der Auftrieb der Gewichte in Luft ermittelt werden mußte. Hierfür sind folgende Größen bestimmt worden: Barometerstand, Temperatur im Gehäuse der Waage und schließlich der Feuchtigkeitsgehalt im Wägezimmer. Für die Bestimmungen dieser Daten wurden benutzt: Ein an der Laboratoriumswand hängendes gutes Barometer (Modell Fuess, Berlin-Steglitz), ein geeichtes, mit Zehntelgrad-Einteilung versehenes Thermometer und ein Aspirationspsychrometer (ebenfalls Modell Fuess, Berlin-Steglitz).

Im folgenden geben wir nun einen Überblick über die Werte, die für die Dichte und Konzentration bei 0° C für die sieben verschiedenen untersuchten Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid erhalten wurden.

Natriumchlorid.

Für die Herstellung der verschiedenen Lösungen wurde ein und dasselbe sehr reine Salz benutzt, das schon bei den Dichtebestimmungen des festen Chlorids verwendet wurde. Dieses Salz wurde aus dem Handelsprodukt von Schering-Kahlbaum (Reinheitsgrad: pro analysi) durch sorgfältige Reinigung gewonnen, so daß durch eine Analyse keinerlei Spuren von Magnesium und Bromiden ermittelt werden

[1]) Für die Wägungen des Pyknometers Nr. IV wurden von dem in Rede stehenden Gewichtssatz noch zwei Stücke zu 100 bzw. 50 g derselben Herkunft benutzt. Diese Gewichte sind mit zwei anderen zu einem vom „Bureau Féderal des Poids et Mesures" in Bern geeichten Gewichtssatz gehörenden verglichen worden. Es ist selbstverständlich, daß bei den späteren Rechnungen die festgestellten Differenzen in Betracht gezogen wurden.

konnten. Da die Molkonzentration im Volumen jeder Lösung immer durch die gleiche Pyknometerfüllung gegeben war, und da die Dichtebestimmung sofort vorgenommen wurde, waren besondere Vorsichtsmaßnahmen für die Bereitung der Lösungen (Einwaage der entsprechenden Natriumchloridmenge, die anschließend im erforderlichen Volumen destillierten Wassers gelöst wurde) und für ihre Aufbewahrung nicht notwendig. Die Füllung des Pyknometers vermittels der bereits beschriebenen, vollständig aus Glas bestehenden Apparatur[1]) wurde immer unter Anwendung geringer Drucke ermöglicht, was zugleich die Entfernung der letzten Luftreste durch anhaltendes Abkochen der zu untersuchenden Lösungen gestattete.

Die einzelnen Operationen, die mit der Durchführung einer Dichtebestimmung verknüpft sind, wurden so oft beschrieben, daß es überflüssig erscheint, darauf einzugehen. In der folgenden Tabelle sind die Werte zusammengestellt, die bei der Dichtebestimmung der verschiedenen Natriumchloridlösungen für 0° C erhalten wurden. Jeder Wert ist in den meisten Fällen aus drei Messungen gemittelt.

Tabelle 2.

Konzentration der Lösung	Nummer des Pyknometers	Mittl. Gewichte der Lösung in g		Dichte der Lösung bei 0° C
		unkorr.	korr.	
0·5 norm.	I	$25{\cdot}9471_2$	$25{\cdot}9735_5$	$1{\cdot}022372$
0·4 „	I	$25{\cdot}7920_5$	$25{\cdot}8183_5$	$1{\cdot}016263$
0·3 „	I	$25{\cdot}6848_8$	$25{\cdot}7112_9$	$1{\cdot}01204_9$
0·2 „	I	$25{\cdot}5965_2$	$25{\cdot}6228_3$	$1{\cdot}008567$
0·07 „	IV	$148{\cdot}8161_6$	$148{\cdot}9710_7$	$1{\cdot}002995_5$
0·04 „	IV	$148{\cdot}6191_8$	$148{\cdot}7741_0$	$1{\cdot}001669$
0·02 „	IV	$148{\cdot}4838_3$	$148{\cdot}6398_4$	$1{\cdot}000765$

Wie bereits erwähnt, erfolgte die Bestimmung der Molkonzentration im Volumen unmittelbar nach Beendigung jeder Dichtemessung. Unter Verwendung eines Teiles der Lösung, manchmal auch der gesamten Pyknometerfüllung — die einmal im geschlossenen Gefäß gewogen war — wurde dann der Gehalt an Natriumchlorid durch Fällung als Silberchlorid in der üblichen Weise bestimmt.

Es braucht nicht erwähnt zu werden, daß alle Operationen, wie Fällung, Waschen, Trocknen und Wägung des Silberchlorids, unter Ausschluß des Tageslichtes vorgenommen wurden. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die erhaltenen Werte.

Sind die Werte für die Dichte (s) und für die Volumenkonzentration (C_v) bekannt, so kann man die scheinbaren Molvolumina (φ) mit Hilfe folgender Gleichung berechnen:

$$\varphi = \frac{M}{s_0} - \frac{1000}{C_v}\left(\frac{s}{s_0} - 1\right), \tag{3}$$

[1]) T. Batuecas und F. L. Casado, loc. cit.

Tabelle 3.

Nummer des Pyknometers	Korrigierte Gewichte der Lösung g	Korrigierte Gewichte des Silberchlorids g	Gewichte der äquivalenten Natriumchloridmengen g	Natriumchlorid g/l	Volumenkonzentration C_v
I	25·9735	$1·8622_3$	$0·7594_3$	$29·892_7$	$0·5113_9$
I	25·8184	$1·3488_6$	$0·5500_8$	$21·652_3$	$0·3704_2$
I	25·7113	$0·9972_6$	$0·4066_0$	$16·008_1$	$0·2738_6$
I	25·6228	0·70911	$0·2891_8$	$11·382_7$	$0·19472_5$
IV	148·9711	$1·4856_1$	$0·6558_4$	$4·079_0$	$0·0697_8$
IV	148·7741	$0·8542_2$	$0·3483_6$	$2·343_5$	$0·04012_5$
IV	148·6398	$0·4261_1$	$0·1737_7$	1·1699	$0·02001_5$

worin bedeuten: M Molekulargewicht des Chlorids und s_0 die Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur, in diesem Falle also 0° C. Die nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der auf diese Weise für die untersuchten Lösungen berechneten Werte.

Tabelle 4.

C_v	$\sqrt{C_v}$	Dichte der Lösung bei 0° C	φ cm³
$0·5113_9$	0·7151	1·022372	$14·44_9$
$0·3704_2$	0·6087	1·016263	$14·19_4$
$0·2738_6$	0·5233	1·012049	$13·97_8$
$0·19472_5$	0·4413	1·008567	$13·78_3$
$0·0697_8$	$0·2641_5$	$1·002995_5$	$13·64_0$
$0·04012_5$	0·2003	1·001669	$13·57_2$
$0·02001_5$	0·1415	1·000765	$13·63_9$

Wenn man in ein Diagramm auf der Ordinate φ und auf der Abszisse $\sqrt{C_v}$ aufträgt, so kann man sich leicht überzeugen, daß die Punkte, die den Konzentrationen 0·5, 0·4, 0·3 und 0·2 norm. entsprechen, auf einer geraden Linie liegen, während die zu den Verdünnungen 0·07, 0·04 und 0·02 norm. gehörenden Werte sich deutlich von dieser Geraden entfernen. Mit anderen Worten: für Konzentrationen unterhalb 0·2 norm. zeigt die graphische Darstellung eine Krümmung, die die Kurve allem Anschein nach parallel zur Abszisse orientiert. Andererseits ist es interessant zu zeigen, daß die durch die Rechnung erhaltenen φ-Werte, die dem Konzentrationsintervall von 0·5 bis 0·2 norm. entsprechen, tatsächlich genau auf einer Geraden liegen.

Die Gleichung der letzteren, nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet, lautet:

$$\varphi = (12{\cdot}70_4 \pm 0{\cdot}003) + (2{\cdot}44_2 \pm 0{\cdot}005) \cdot \sqrt{C_v} \qquad (4)$$

und legt mit derselben Klarheit, wie es die graphische Darstellung tun würde, den Sachverhalt dar.

Es sei darauf hingewiesen, daß der so gefundene Wert

$$\varphi_0 = 12{\cdot}70_4 \pm 0{\cdot}003 \text{ cm}^3$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von O. Redlich und P. Rosenfeld[1]) angegebenen ist, $\varphi_0 = 12{\cdot}59 \pm 0{\cdot}1$ cm³, der auch durch lineare Extrapolation aus Messungen an Natriumchloridlösungen bei 0° C von G. P. Baxter und C. C. Wallace[2]) erhalten wurde.

Da nun die Fehler der angewendeten Methode so bedeutend werden — selbst bei dem Arbeiten mit dem großen Pyknometer Nr. IV —, daß man nicht mehr die nötige Genauigkeit der Resultate garantieren kann, so folgt, daß für das Gebiet der niederen Konzentrationen der Verlauf der Kurven unbekannt bleiben muß, wie auch jede Extrapolation auf $\sqrt{C_v} = 0$ mit Willkür behaftet sein müßte. Und noch mehr gilt das für eine lineare Extrapolation, wenn wie hier die experimentell ermittelten φ-Werte unterhalb gewisser Konzentrationen nicht auf einer Geraden liegen. Unter diesem ausdrücklichem Vorbehalt und ohne ihm anderweitige Bedeutung beizumessen, hat Verfasser den φ_0-Wert mitgeteilt und auf seine Übereinstimmung mit dem von O. Redlich und P. Rosenfeld für Natriumchlorid abgeleiteten hingewiesen.

Schließlich schien es im Hinblick auf die Dichte nützlich zu sein, in der folgenden Tabelle den Prozentgehalt an Natriumchlorid für jede der untersuchten Lösungen mitzuteilen.

Tabelle 5.

Konzentration des Natriumchlorids g/100 g Lösung	Dichte der Lösung bei 0° C
2·9238	1·022373
2·1305	1·016263
1·5818	1·012049
1·1335	1·008567
0·4067	$1{\cdot}002995_5$
0·2351	1·001669
0·1169	1·000765

[1]) O. Redlich und P. Rosenfeld, Z. Elektrochem. **37** (1931) 706.

[2]) G. P. Baxter und C. C. Wallace, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 70.

Kaliumchlorid.

Ausgehend von Kaliumchlorid pro analysi von Schering-Kahlbaum, das viermal aus zweifach destilliertem Wasser umkristallisiert wurde, erfolgte die Bereitung der verschiedenen zu untersuchenden Lösungen dieses Elektrolyten. Was die Methodik der Bestimmungen von Dichte und Molkonzentration im Volumen betrifft, so erübrigt die vorstehende im Falle des Natriumchlorids gegebene Darlegung darauf zurückzukommen. In nachstehenden Tabellen wird ein zusammenfassender Überblick über die erhaltenen Resultate gegeben:

Tabelle 6.

Konzentration der Lösung	Nummer des Pyknometers	Mittl. Gewichte der Lösung in g		Dichte der Lösung bei 0° C
		unkorr.	korr.	
0·5 norm.	I	$25{\cdot}9591_8$	$25{\cdot}9857_6$	1·022852
0·4 „	I	$25{\cdot}8720_2$	$25{\cdot}8983_3$	1·019413
0·3 „	I	$25{\cdot}7556_2$	$25{\cdot}7825_6$	1·014855
0·2 „	I	$25{\cdot}6308_4$	$25{\cdot}6575_6$	$1{\cdot}009934_5$
0·07 „	IV	$148{\cdot}8791_3$	$149{\cdot}0352_4$	1·003428
0·04 „	IV	$148{\cdot}6555_4$	$148{\cdot}8112_0$	1·001919
0·02 „	IV	$148{\cdot}5028_7$	$148{\cdot}6572_1$	1·000882

Tabelle 7.

Nummer des Pyknometers	Korrigierte Gewichte der Lösung	Korrigierte Gewichte des Silberchlorids	Gewichte der äquivalenten Natriumchloridmengen	Natriumchlorid	Volumenkonzentration C_v
	g	g	g	g/l	
I	25·9858	$1{\cdot}6956_4$	$0{\cdot}8813_2$	34·7169	$0{\cdot}4656_5$
I	25·8983	$1{\cdot}4386_8$	$0{\cdot}7483_3$	29·4557	$0{\cdot}39507_5$
I	25·7826	$1{\cdot}0987_7$	$0{\cdot}5715_3$	22·4965	$0{\cdot}3017_4$
I	25·6576	$0{\cdot}7350_4$	$0{\cdot}3823_3$	15·0493	$0{\cdot}2018_5$
IV	149·0352	$1{\cdot}50622_0$	$0{\cdot}7834_5$	5·2748	$0{\cdot}07074_8$
IV	148·8112	$0{\cdot}8663_4$	$0{\cdot}4506_3$	3·0340	$0{\cdot}04069_3$
IV	148·6572	$0{\cdot}4276_0$	$0{\cdot}2224_2$	1·4975	$0{\cdot}02008_5$

Tabelle 8.

C_v	$\sqrt{C_v}$	Dichte (s) der Lösung bei 0° C	φ cm³
$0{\cdot}4656_6$	0·6824	1·022852	$25{\cdot}20_0$
$0{\cdot}39507_5$	0·6285	1·019413	$25{\cdot}08_8$
$0{\cdot}3017_4$	0·5493	1·014855	$24{\cdot}92_5$
$0{\cdot}2018_5$	0·4493	$1{\cdot}009934_5$	$24{\cdot}68_9$
$0{\cdot}07074_8$	0·2660	1·003428	$24{\cdot}24_1$
$0{\cdot}04069_3$	0·2017	1·001919	$24{\cdot}14_7$
$0{\cdot}02008_5$	0·1417	1·000882	$24{\cdot}05_0$

Trägt man in entsprechender Weise wie bei den Natriumchloridlösungen die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Werte in ein Diagramm und zwar die φ-Werte auf der Ordinate, die $\sqrt{C_v}$-Werte auf der Abszisse auf, so kann man feststellen, daß die zu den Konzentrationen 0·5, 0·4, 0·3 und 0·2 norm. gehörigen Meßpunkte auf einer Geraden liegen, deren Gleichung sich in folgender Form, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, ergibt:

$$\varphi = (23{\cdot}71_3 \pm 0{\cdot}006) + (2{\cdot}18_7 \pm 0{\cdot}01_1) \cdot \sqrt{C_v}. \qquad (5)$$

Dagegen verteilen sich die den Konzentrationen 0·07, 0·04 und 0·02 norm. entsprechenden Werte auf einer Kurve, die gegen die Abszisse asymptotisch verläuft. Es sei darauf hingewiesen, daß der aus dem Konzentrationsintervall 0·5 bis 0·2 norm. durch lineare Extrapolation gewonnene φ_0-Wert $\varphi_0 = 23{\cdot}71_3 \pm 0{\cdot}006$ cm³, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von O. Redlich und P. Rosenfeld[1]) angegebenen ist, $\varphi_0 = 23{\cdot}66 \pm 0{\cdot}1$ cm³, der nach demselben Extrapolationsverfahren aus korrigierten Messungen von G. P. Baxter und C. C. Wallace an Kaliumchloridlösungen abgeleitet wurde.

Die im Falle der Natriumchloridlösungen gemachten Vorbehalte bleiben trotz der Übereinstimmung der durch lineare Extrapolation erhaltenen φ_0-Werte auch im Falle des Kaliumchlorids aufrecht erhalten. Es seien auch hier noch Dichte und Prozentgehalt der untersuchten Lösungen an Kaliumchlorid zusammengestellt.

Tabelle 9.

Konzentration des Kaliumchlorids g/100 g Lösung	Dichte der Lösung bei 0° C
3·3924	1·022852
2·8895	1·019413
2·2167	1·014855
1·4902	$1{\cdot}009934_5$
0·5257	1·003428
0·3029	1·001919
$0{\cdot}1496_5$	1·000882

Zusammenfassend kann gesagt werden: Aus den im Verlaufe dieser Arbeit dargelegten Untersuchungen ergibt sich für die Chloride des Natriums und Kaliums ein sehr wahrscheinliches Verhalten gegenüber der Änderung des scheinbaren Molvolumens (φ)

[1]) O. Redlich und P. Rosenfeld, loc. cit.

mit $\sqrt{C_v}$; im übrigen beweist dieses Verhalten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von W. GEFFCKEN und Mitarbeitern, daß die in den Gleichungen (1) und (2) ausgesprochene Beziehung nur angenähert gilt, und zwar nicht nur, weil unterhalb einer gewissen Konzentration die Darstellung φ gegen $\sqrt{C_v}$ keine geraden Linien ergibt, sondern weil der Koeffizient $^2/_3\, q$ der zweiten Gleichung selbst bei so ähnlichen Verbindungen wie Natrium- und Kaliumchlorid eine merkliche Differenz aufweist, während nach der in Rede stehenden Gleichung (2) der Koeffizient für alle Elektrolyte desselben Typus einen einzigen Wert liefern sollte.

Zum Schluß danke ich Herrn F. L. CASADO ergebenst für die Teilnahme, die er der Durchführung der Messungen gewidmet hat.

Universität Santiago de Compostela (Spanien), Labor. für physikal. Chemie.

März 1938.

Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis, von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 5. 38.)

Theoretische Untersuchung der Gleichgewichte binärer Systeme mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische bei Gegenwart des festen Zustandes. Untersucht wird sowohl der Fall der Bildung eines einfachen Eutektikums, wie auch der Fall der kontinuierlichen Mischkristallbildung zwischen den festen Phasen mit Schmelzpunktminima. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 zusammengefaßt und dort mit Roozebooms Modell verglichen.

Für die binären Systeme mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische sind die Beziehungen von Flüssig—Gasförmig schon lange bekannt. Sie wurden bereits ausführlich 1904 von Roozeboom in seinem berühmten Buche der heterogenen Gleichgewichte (Bd. II) erörtert. Nicht behandelt wurden bisher die Gleichgewichte bei Gegenwart des festen Zustandes, also die interessanten Gleichgewichte Gasförmig—Flüssig—Fest. Ihre Untersuchung bei Bildung eines einfachen Eutektikums, die eine Ergänzung der Roozeboomschen Darstellung in seinem Buche ergibt, ist nicht schwierig. Komplizierter ist der Fall, bei dem sich zwischen den festen Phasen eine kontinuierliche Reihe Mischkristalle bilden, wobei Schmelzpunktminima auftreten. Beide Fälle sollen im folgenden untersucht werden. Hierbei sind auch Irrtümer von Prof. Vogel richtig gestellt, der im zweiten Bande des Handbuches der Metallphysik („Die heterogenen Gleichgewichte" S. 195 und 199) glaubt, für diese Fälle Ausnahmen von der Phasenregel feststellen zu müssen (S. 195), die jedoch in Wirklichkeit nicht vorhanden sind. Die folgende Darstellung ist daher auch eine Ehrenrettung der allgemeinen Gültigkeit der Phasenregel.

Bei binären flüssigen Gemischen sind vielfach Dampfdruckmaxima festgestellt worden. Dieses führt zu Systemen mit Siedepunktminima, von denen noch mehr bekannt sind. Roozeboom erwähnt 1904 (S. 39) bereits vier Systeme mit Dampfdruckmaxima und (S. 71) elf Systeme mit Siedepunktminima. Theoretisch sind die Gleichgewichte Flüssig—Dampfförmig bekanntlich eingehend, besonders von van der

Waals und van Laar, untersucht und von Roozeboom kurz zusammengefaßt worden. Das Auftreten eines Gemisches von gleicher Zusammensetzung für Flüssig und Dampfförmig mit einem Dampfdruckmaximum ist bei Flüssigkeitsgemischen besonders dann zu erwarten, wenn die Dampfdrucke der Komponenten wenig voneinander abweichen oder gar identisch sind und wenn die Mischungswärmen der Flüssigkeiten stark negativ sind. Dieses findet sich besonders, wenn sich die Dampfdruckkurven durchschneiden, was beispielsweise für Alkohol und Benzol der Fall ist, die denn auch Mischungen mit Dampfdruckmaxima bilden[1]).

Wenn sich zwischen Stoffen der angegebenen Art in festem Zustande keine Verbindungen bilden, können einfache Eutektika oder Mischkristalle auftreten. In den weitaus meisten Fällen werden es eutektische Gemische sein, aber auch die Bildung von Mischkristallen mit Schmelzpunktminima dürfte vorkommen. Solche werden sich besonders bei ähnlich zusammengesetzten organischen Körpern finden. Sie wurden auch bereits mehrfach bei Benzolderivaten beobachtet, die ähnlich zusammengesetzt sind, so bei Brom—Jodbenzol[2]), Chlor—Jodbenzol[3]), *p*-Dichlorbenzol—*p*-Chlorjodbenzol, *p*-Dibrombenzol—*p*-Bromjodbenzol, *m*-Bromnitrobenzol—*m*-Jodnitrobenzol, *m*-Bromnitrobenzol—*m*-Fluornitrobenzol, *m*-Chlornitrobenzol—*m*-Fluornitrobenzol[4]).

Die Untersuchung der Gleichgewichte von Flüssig—Gasförmig in Gegenwart von festen Phasen ist fast immer schwierig, weil es sich meist um Gleichgewichte bei sehr geringen Dampfdrucken handelt. Es dürften sich aber auch einige Beispiele mit verhältnismäßig hohen Drucken finden. Als solche kämen Systeme mit CO_2 oder NH_4Cl und anderen Stoffen in Betracht, die nur unter Druck geschmolzen werden können. Eine experimentelle Untersuchung ist dem Verfasser zu seinem Bedauern leider nicht möglich. Es sollen daher im folgenden theoretisch die beiden Fälle mit Eutektikum und Schmelzpunktminimum untersucht werden.

I. Dampfdruckmaximum und Eutektikum.

Werden Gemische aus Flüssig—Dampf von der genannten Art abgekühlt, so muß bei einer bestimmten Temperatur einmal die feste

[1]) Roozeboom, Bd. II. S. 92. [2]) W. Klemm, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 379. [3]) P. Pascal, Bull. Soc. chim. France (4) **13** (1913) 746. [4]) Nagornow, Z. physik. Chem. **75** (1911) 580. Hasselblatt, Z. physik. Chem. **83** (1913) 1. Baume und Pamfil, C. R. Acad. Sci. Paris **155** (1912) 426.

Phase dazukommen, die, wenn keine Mischkristalle auftreten, eine der beiden Komponenten ist. Es bilden sich alsdann monovariante Gleichgewichte Fest + Flüssig + Dampfförmig. Die Temperaturen, bei denen sich derartige Gemische dreier Phasen bilden, sind nach dem Mischungsverhältnis der Komponenten verschieden. Sie sinken bei Zunahme der zweiten Komponente in den Gemischen zunächst, bis ein Gleichgewicht auftritt, in dem Flüssig und Dampfförmig gleich zusammengesetzt sind, also: $S + (L = G)$. Dieses Gleichgewicht von Fest mit gleichartig zusammengesetzten Flüssig und Dampfförmig hat also eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck[1]). Alsdann sinken die Temperaturen der Gleichgewichte weiter bis zum Eutektikum. Die weitere Auseinandersetzung soll an Hand der graphischen Darstellung durchgeführt werden, der bestimmte Annahmen zugrunde gelegt sind.

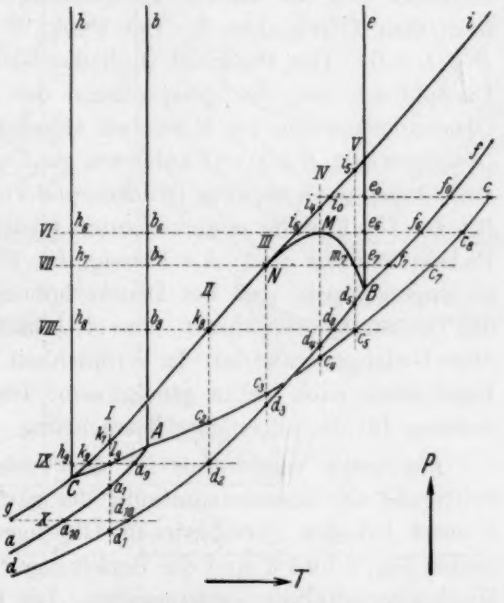


Fig. 1. Druck-Temperaturdiagramm eines binären Systems mit Eutektikum, wenn die flüssigen Gemische Dampfdruckmaxima zeigen.

In der Fig. 1 ist das System in bezug auf Druck-Temperatur dargestellt. Es ist angenommen, daß die Sublimationskurve $d - B$ der Komponente B die Siedekurve $A - c$ der Komponente A durchschneidet, so daß der Tripelpunkt von B oberhalb der Siedekurve von A liegt. An sich kann B auch unterhalb dieser Kurve liegen und es können sich die beiden Siedekurven durchschneiden, was an der Betrachtung wenig änderte. Die Siedekurven beider einfachen Stoffe liegen in der Figur nahe beieinander, was der Bedingung für das Vorkommen eines Dampfdruckmaximums der flüssigen Gemische

[1]) Die eigentümliche Auffassung von Vogel, daß sich dieses Gleichgewicht erst im Eutektikum vollziehen müsse, ist nicht richtig.

Rechnung trägt. Da die Dampfdrucke der Gemische auf Zusatz der einen zur anderen Komponente in flüssigem Zustande steigen, ist auch die Lage der Gleichgewichtskurve Flüssig + Gasförmig + Fest B anders als im gewöhnlichen Fall. Die P-T-Kurve $C-N-M-B$ dieses Gleichgewichtes liegt oberhalb der Sublimationskurve und der Siedekurve für A. Dieses ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem gewöhnlichen Fall ohne Dampfdruckmaximum. Vom Punkte C erstreckt sich die andere Dreiphasenkurve $C-l_9-A$ unmittelbar nach dem Tripelpunkt A. Der Punkt N umfaßt das Gleichgewicht $B+(L=D)$. Der Punkt M stellt das Gleichgewicht mit maximalem Dampfdruck dar, der entsprechend der Clausius-Clapeyronschen Gleichung bei den an B reichen Gemischen für das monovariante Gleichgewicht $B+L+D$ auftreten muß[1]). Vom Punkte N aus erstreckt sich nach höheren Drucken und Temperaturen die P-T-Kurve für $L=D$. Für die monovarianten Gleichgewichte, bei denen feste Phasen beteiligt sind: A + Flüssig, B + Flüssig und $A+B$ + Flüssig, ist angenommen, daß bei Druckerhöhung keine Verschiebung mit der Temperatur stattfindet. Von A, B und C stellen daher Senkrechte diese Gleichgewichte dar. In Wirklichkeit werden die Geraden, in der Regel etwas nach rechts, geneigt sein. Dieses ist ohne besondere Bedeutung für die allgemeine Betrachtung.

Ein volles Verständnis für das Verhalten ist erst bei Berücksichtigung der Zusammensetzung des gasförmigen und flüssigen Zustandes bei den verschiedenen Gleichgewichten möglich. In den beiden Fig. 2 und 3 sind die Beziehungen zwischen Temperatur und Mischungsverhältnis wiedergegeben. Die Bezeichnung ist die gleiche wie in Fig. 1. Die allgemeinen Gleichgewichte sind in Fig. 2 durch die stärker ausgezogenen Kurven und Geraden vermerkt. Außerdem sind für Drucke, die mit P_0, P_6, P_7, P_8, P_9, P_{10} bezeichnet wurden, entsprechend den Horizontalen der Fig. 1 verschiedene Gleichgewichte für bestimmte Drucke besonders gekennzeichnet. Der wesentliche Unterschied von Fig. 2 gegenüber der eines Systems ohne Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische liegt in der Durchschneidung der Kurven $C'B$ für Flüssig und $C''B$ für Gasförmig im Punkte $N'=N''$. Es sind das die Kurven der Gleichgewichte für Flüssig + Gasförmig + Fest B. Außerdem gibt es noch die besondere Kurve $(N'N'')-i$ für Flüssig = Gasförmig. Bei Temperaturen bis N hat für das Gleich-

[1]) Vgl. Roozeboom, Bd. II. S. 331.

gewicht $B+L+D$ das Dampfförmige auf $C''-K_8''-N''$ größeren Gehalt an B, darüber das Flüssige auf $N'-M'-m_7'-B$. Dieses führt zu einigen besonderen Zustandsbildern bei bestimmten Drucken. In Fig. 3 sind diese noch einmal vermerkt, indem die von ROOZEBOOM benutzte Temperaturbezeichnung[1]) angewendet wurde. Das Gebiet

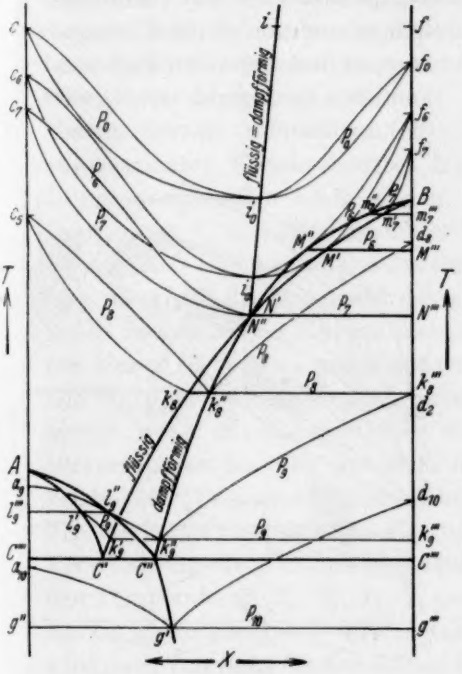


Fig. 2.

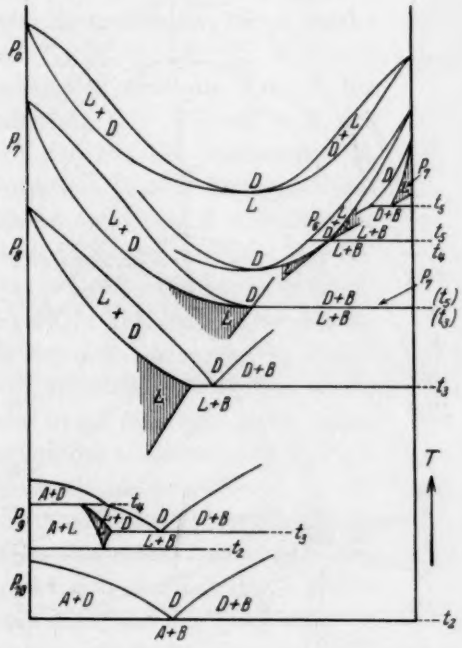


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Die Darstellung der Beziehungen Fest—Flüssig—Gasförmig in bezug auf Temperatur und Mischungsverhältnis für binäre Gemische mit Eutektikum und Siedepunktminima der flüssigen Gemische.

für Flüssig ist durch teilweises Schraffieren hervorgehoben. Die Schmelzkurven sind nur angedeutet. Bis auf die Schnitte für P_6 und P_7 zeigen die Gleichgewichte nichts von Bekanntem Abweichendes. Für P_7 besteht das besondere Gleichgewicht $B+(L=D)$. Es kommen die Gebiete für L und D in einem Gemisch, ausgedrückt durch einen bestimmten Punkt, zusammen. Die zugehörige Temperatur gehört gleichzeitig zu der mit t_5 und t_3 nach ROOZEBOOM bezeichneten

[1]) ROOZEBOOM, Bd. II. S. 329.

Umsetzung. Das Gebiet $L+D$ links läuft mit sinkender Temperatur spitz in den Punkt $L=D$ aus. Da der Druck P_7 kein maximaler des monovarianten Gleichgewichtes ist, findet sich oberhalb bei einer höheren Temperatur noch ein Gleichgewicht $B+L+D$, das zu einem Gebiet für L oberhalb dieser Temperatur bis zur Schmelztemperatur von B führt, wie es auch in dem normalen Fall vorkommt. Es bezieht sich t_5 auf die sogenannte zweite Siede-

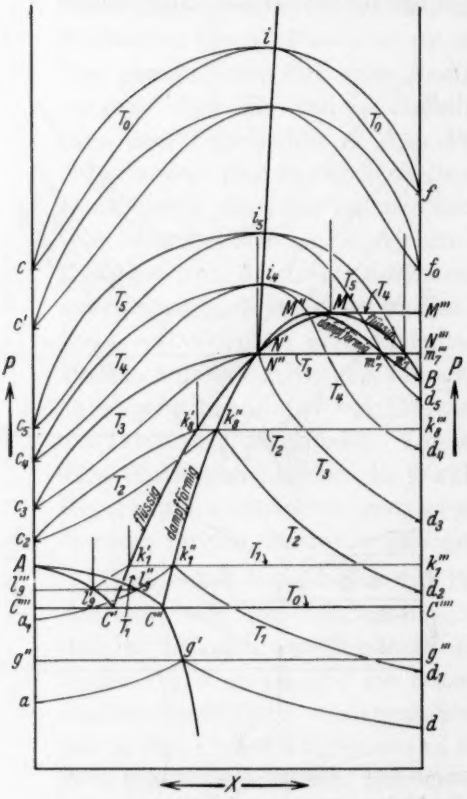


Fig. 4 und 5. Die Darstellung der Beziehungen Fest—Flüssig—Gasförmig in bezug auf Druck und Mischungsverhältnis für binäre Gemische mit Eutektikum und Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische.

temperatur. Ein besonderes Zustandsbild ergibt sich noch für den Maximaldruck P_6 des monovarianten Gleichgewichtes. Wie Fig. 3 deutlich zeigt, findet sich bei der Temperatur des Maximums ein Gleichgewicht, bei dem die Sättigungskurve für Lösungen mit B als Bodenkörper sich mit der Flüssigkeitskurve des Gleichgewichtes Flüssig—Dampfförmig berührt. Oberhalb und unterhalb der Tempe-

ratur erweitert sich das Gebiet des Flüssigen, das hier durch einen Punkt dargestellt wird. Es besteht zugleich ein Gleichgewicht t_5 und t_4.

Auch die Zustandsbilder für Druck-Zusammensetzung für verschiedene Temperaturen zeigen Besonderheiten. In den Fig. 4 und 5 sind diese mit gleicher Bezeichnung wie in den vorhergehenden Figuren dargestellt, wobei wieder die allgemeinen Zustandsbilder durch starke Linien, die für einzelne Temperaturen T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_0 durch schwächere angegeben sind. Am wichtigsten sind die Kurven für Flüssig $C'-N'-M'-B$ und Dampfförmig $C''-N''-M''-B$ des monovarianten Gleichgewichtes $B+L+D$. Bei der Temperatur T_3 durchschneiden sich beide in dem Punkte $N'=N''$. Unterhalb der Temperatur T_3 enthält danach der Dampf mehr von B, oberhalb die Flüssigkeit. Der zweite Durchschnitt der Kurven in dieser Darstellung unterhalb des Maximaldruckes M ist nicht reell, da der Schnittpunkt in den beiden Kurven nicht derselben Temperatur entspricht. Die Kurve $(N'N'')-i$ entspricht auch hier dem Gleichgewicht $L=D$. Die Fig. 5 hebt die Eigentümlichkeit der verschiedenen Temperaturen hervor, wobei das flüssige Gebiet wieder durch teilweises Schraffieren hervorgehoben ist. Die einfachen Kurven des Gleichgewichtes $L-D$ bei höherer Temperatur sind nicht noch einmal gezeichnet. In der Fig. 5 erkennt man deutlich die von oben nach unten fortschreitende Verschiebung des Gebietes des Flüssigen von rechts nach links. Bei den Temperaturen T_5, T_4, T_3, T_2 erstreckt sich oberhalb der L-Kurve das Gleichgewicht $L+D$ bis zur linken Kante. Bei der Temperatur T_1 wird auch von links das Gebiet des Flüssigen eingeschränkt, und bei T_0 ist es vollständig verschwunden. In dieser Figur unterscheidet sich das Zuständsbild bei T_4, der Temperatur des Maximums M, qualitativ nicht von dem bei T_5. Etwas Besonderes findet sich für die Temperatur T_3 des Gleichgewichtes $B+(L=D)$. Es berühren sich die Gebiete für Flüssig und Dampfförmig und die Kurven für $L+D$ laufen rechts in eine Spitze aus. Sonst zeigen die Zustandsbilder nichts Besonderes.

Zusammenfassung.

In der Fig. 6 ist schließlich in perspektivischer Darstellung in ganz gleicher Weise wie in der Darstellung des einfacheren Falles bei Roozeboom[1]) das gesamte Verhalten zusammengefaßt. Lediglich die

[1]) Roozeboom, Bd. II, Tafel I am Schluß.

kritischen Erscheinungen, über die aber nichts Neues zu sagen ist, sind nicht berücksichtigt. Das Bild baut sich auf den Dampfdruckkurven bei verschiedenen Temperaturen auf. Alle Kurven der ver-

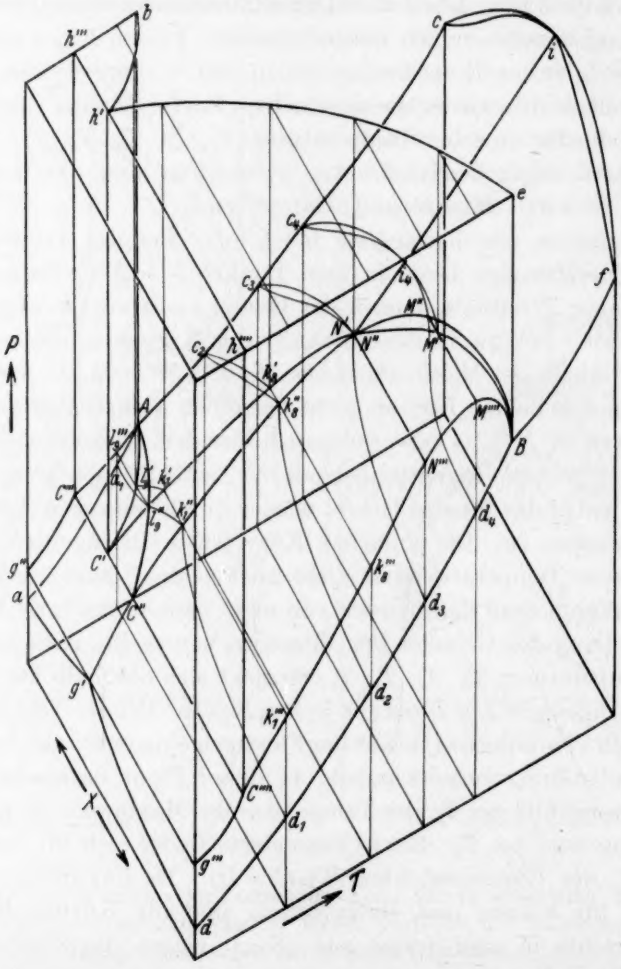


Fig. 6. Perspektivische Darstellung der Beziehungen in bezug auf Druck-Temperatur-Mischungsverhältnis Fest—Flüssig—Gasförmig für binäre Gemische mit Eutektikum und Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische.

schiedenen Gleichgewichte kommen gut zum Ausdruck. Deutlich ist besonders der Übergang des Gleichgewichtes $L=D$ im Schnittpunkt der L- und D-Kurven des Gleichgewichtes $B+L+D$. Die

Körper, die sich für die verschiedenen Gleichgewichte herausbilden, sind deutlich erkennbar. Ein Vergleich mit dem klassischen Modell Roozebooms zeigt deren große Ähnlichkeiten, aber auch die Unterschiede. Das räumliche Gebiet des Gas- oder Dampfförmigen, das den unteren Teil des Modelles ausfüllt, hat überall eine Wölbung nach oben. Bis zur Temperatur von D hat es oben eine scharfe Kante, alsdann eine runde Wölbung. Auf diesen Körper legen sich die Körper für $A+D$, $B+D$, $L+D$. Und darüber die ohne das Dampfförmige, nämlich $A+B$, $L+A$, $L+B$ und L. Die Fläche L des Flüssigen ist an den beiden Flügeln oberhalb der Gleichgewichtstemperatur $B+(L=G)$ nach unten gebogen. Der Unterschied gegen Roozebooms Modell ist damit genügend klargelegt.

Zur Fluorescenz der Chlorine.

Von

A. Stern.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 6. 38.)

Das Fluorescenzspektrum des Meso-pyrrochlorins besitzt den gleichen Typ wie das des Pyrroporphyrins. Beide Spektren besitzen fünf Banden und das des Meso-pyrrochlorins ist lediglich nach Rot verschoben. Verschiedene Lösungsmittel haben nur einen geringen Einfluß auf die Fluorescenz der Chlorine. Aus der sehr großen Ähnlichkeit der Fluorescenzspektren der Porphyrine und ihrer entsprechenden einfachen Chlorine ergibt sich, daß den Chlorinen und damit allgemein den Chlorophyllderivaten das gleiche innere Ringsystem zugrunde liegt wie den Porphyrinen und daß dessen Konjugation nicht unterbrochen sein kann. Dies folgt weiter aus den allgemeinen Regelmäßigkeiten zwischen Absorption und Fluorescenz. Die Absorptionspektren von Pyrroporphyrin und Meso-pyrrochlorin sind ebenfalls relativ ähnlich, und die bereits in früheren Arbeiten daraus geschlossene Ähnlichkeit der Ringstruktur wird nochmals hervorgehoben und durch die Fluorescenzspektren bestätigt.

In mehreren Arbeiten[1]) haben wir die Fluorescenzspektren der Porphyrine, vor allem in Beziehung zu ihrer Konstitution, näher untersucht. Die Porphyrine haben sehr gut ausgeprägte Fluorescenzspektren, welche meist aus fünf bzw. vier Banden bestehen. Die Schärfe der Banden hängt vom Lösungsmittel ab und zwar von der Viscosität desselben. So sind die Fluorescenzbanden am schärfsten ausgeprägt in Paraffin. In neutralem Medium wird der Spektraltyp der Spektren mit „Typ Dhéré I" bezeichnet.

Diese Fluorescenzspektren können, wie wir zeigten, zur Konstitutionsermittlung oder auch zur Identifizierung (wenn auch in weniger häufigen Fällen) mit herangezogen werden. Ausgehend vom Porphin, der Grundsubstanz der Porphyrine, wurde der Einfluß verschiedenartigster Substitution im Porphinsystem auf die Fluorescenz festgestellt und dabei Regelmäßigkeiten gefunden, welche denjenigen

[1]) A. Stern und H. Molvig, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 38; **176** (1936) 209. A. Stern und M. Deželić, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347. Vgl. auch: Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 47; **177** (1936) 191.

bei der Beeinflussung der Lichtabsorption bei jeweils entsprechender Substitution ähnlich sind. In zweifelhaften Fällen können die mittels der Absorptionsspektren auf die Konstitution gezogenen Schlüsse durch die Kenntnis der Fluorescenzspektren und die Verwertung der zwischen Konstitution und Fluorescenz bestehenden Regelmäßigkeiten erhärtet oder sogar bewiesen werden.

Ursache der Struktur der Fluorescenzspektren ist zweifellos das Porphinsystem. Die verschiedenartigen Pyrrolsysteme, Pyrrolmethene, Bilirubinoide, welche Pyrrol- bzw. Pyrroleninkerne in einer Reihe angeordnet besitzen, haben nur eine, und zwar meist diffuse Fluorescenzbande[1]). Erst wenn formal Ringschluß zum Porphinsystem erfolgt ist, tritt ein gut definiertes Fluorescenzspektrum auf, welches die erwähnte Bandenstruktur besitzt. Dabei bleibt die Hauptfluorescenzbande der Porphyrine innerhalb eines engen Spektralbereiches an der ungefähr gleichen Stelle wie die einzige Fluorescenzbande der entsprechenden Pyrromethene oder Bilirubinoide.

Durch Einführen verschiedener Substituenten ins Porphinsystem wird der Typ der Fluorescenzspektren nicht verändert. Durch Einführen von Methyl-, Äthyl- oder Propionsäuregruppen wird eine Rotverschiebung der Fluorescenzbanden bedingt. Wenn Oktasubstitution besteht, ändert sich nicht einmal die Lage der Fluorescenzbanden, wenn man die Spektren von Porphyrinen vergleicht, welche nur die eben erwähnten Substituenten haben. Eine weitere Rotverschiebung tritt nur dann auf, wenn chromophore Gruppen ins Porphinsystem eingeführt werden, wie z. B. Vinylgruppen. Der Typ der Fluorescenzspektren bleibt aber auch in diesen Fällen erhalten („Typ Dhéré I"). Bei Einführen von Carbonylgruppen verschwindet eine Bande und zwar die Vorbande I.

Eine grundlegende Änderung der Fluorescenzspektren tritt auf, wenn Substitution an der γ-Methingruppe des Porphinsystems vorliegt, und zwar erst dann, wenn der Substituent eine längere Kette ist und gleichzeitig in 6-Stellung eine Carbonyl enthaltende Gruppe sich befindet[2]). Die Spektren bestehen dann nur mehr aus zwei Banden und es fehlt jede Beziehung zu den Fluorescenzspektren der normalen Porphyrine.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 221. [2]) Körper mit isocyclischem Ring (Phylloerythrin) haben wieder normale Fluorecenzspektren entsprechend denjenigen der Porphyrine.

Die besonders charakteristische Beziehung zwischen Fluorescenz und Absorption bei den Porphyrinen, welche Ch. Dhéré zuerst feststellte, und die darin besteht, daß die Hauptfluorescenzbande nahe an gleicher Stelle liegt wie die Absorptionsbande im Rot, ist ebenfalls in diesen Fällen nicht mehr zu beobachten. Auch die von uns weiterhin beobachtete charakteristische Beziehung, daß auch die Vorbande I der Fluorescenzspektren nahe an gleicher Stelle liegt wie die kleine Absorptionsbande Ia, fehlt.

In gleicher Weise wie die Porphyrine fluorescieren die Derivate des Chlorophylls prächtig rot. Die Fluorescenzspektren sind aber hier, wie wir zeigten, in ungleich stärkerem Maße von den Substituenten beeinflußt. So hat z. B. Methyl-phäophorbid *a* ein Fluorescenzspektrum mit nur zwei Banden, während das Mesomethyl-phäophorbid *a*, welches sich vom Methyl-phäophorbid *a* nur durch die Äthylgruppe in 2-Stellung an Stelle der Vinylgruppe unterscheidet, ein Fluorescenzspektrum mit fünf Banden besitzt. Durch Hydrierung der Vinylgruppe wird also das Spektrum vollkommen geändert, bzw. es ist die Vinylgruppe die Ursache der Veränderung der Fluorescenzspektren. In der Porphyrinreihe hat die Vinylgruppe keinerlei besonderen Einfluß auf die Fluorescenz. Der Typ der Fluorescenzspektren bleibt aber innerhalb der Chlorophyllderivate der gleiche. So haben Chlorin e_6 und Chlorin e_4 bzw. Rhodin g_7 und Rhodin g_5 den gleichen Fluorescenztyp.

Trotz des besonderen Einflusses der chromophoren Substituenten (Carbonylgruppen, Vinylgruppen) im Phorbinsystem der Chlorophyllderivate bleibt eine Beziehung zwischen Absorption und Fluorescenz die gleiche wie bei den Porphyrinen, nämlich die, daß die Hauptfluorescenzbande nahe an gleicher Stelle liegt wie die Rotbande der Absorptionsspektren, wenn auch der Frequenzabstand hier bei den Chlorophyllderivaten größer ist als bei den Porphyrinen.

Diese Beziehung zwischen Absorption und Fluorescenz wurde von uns auch bei den Imido-porphyrinen gezeigt, Körper, welche ganz ähnliche Fluorescenzspektren besitzen wie die Porphyrine und denen das gleiche 16-atomige Grundsystem eigen ist wie diesen, wobei nur eine oder mehrere Methingruppen durch tertiären Stickstoff ersetzt sind[1]).

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 217. Diese Beziehung zwischen Absorption und Fluorescenz sowie die Ähnlichkeit der Absorptions- und Fluorescenzspektren der Porphyrine und Imido-porphyrine konnten als physikalisch-chemischer Beweis für die Porphyrinstruktur der Imido-porphyrine gewertet werden.

Dadurch konnte weiter gezeigt werden, daß diese Beziehung charakteristisch ist für das Vorliegen von Porphyrinstruktur, d. h. Vorliegen des inneren 16-atomigen Ringsystems, das allen diesen Derivaten gleichmäßig zugehört. Störungen können nur verursacht werden, entweder durch besonders gelagerte Gruppen, welche die „innere Stabilität" dieses Ringsystems beeinflussen, oder durch Aufhebung dieses Ringsystems selbst.

In dieser Beziehung sind die Verdine besonders interessant. Die Verdine entstehen aus den sogenannten „künstlichen Rhodinen", Körper, die ihren Namen deswegen erhalten haben, weil sie ein Spektrum besitzen, das den Rhodinen der *b*-Reihe bei visueller Betrachtung ähnlich sieht, jedoch noch ausgesprochene Porphyrine darstellen[1]). Diese Verdine besitzen im Sichtbaren nur eine einzige Absorptionsbande, und zwar im Rot. Nach A. Stern und M. Deželić[2]) fluorescieren die Verdine nicht, weder in Lösung noch im festen Zustand. Daraus folgt, daß bei diesen Körpern die Konjugation des 16-atomigen inneren Ringsystems eine Unterbrechung erfahren hat, wie dies aus chemischen Gründen schon von H. Fischer, A. Treibs und H. J. Helberger[3]) angenommen worden ist.

Von verschiedenen Autoren wurden Chlorophyllformeln diskutiert, welche eine unterbrochene Konjugation des inneren Porphinringsystems aufweisen. Um diese Frage zu entscheiden, wurden nun die Fluorescenzspektren von Pyrroporphyrin und Meso-pyrrochlorin aufgenommen. Pyrroporphyrin ist ein einfaches Porphyrin, welches keine chromophoren Gruppen besitzt, und Meso-pyrrochlorin ist das diesem entsprechende Chlorin, das die gleichen Substituenten wie Pyrroporphyrin trägt und sich von diesem nur durch zwei Wasserstoffatome unterscheidet, welche nach H. Fischer und A. Stern[4]) sich in 5,6-Stellung des Porphinsystems befinden, wodurch die Doppelbindung in 5,6-Stellung dieses Systems aufgehoben wurde. Durch die so auftretenden asymmetrischen Kohlenstoffatome ist die optische Aktivität bedingt.

Die Frage nach der Stellung dieser beiden überzähligen Wasserstoffatome ist von ganz besonderer Bedeutung, und durch Untersuchung der Fluorescenzspektren ist, wie aus obigem hervorgeht, eine

[1]) Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 292. [2]) A. Stern und M. Deželić, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 293. [3]) H. Fischer, A. Treibs und H. L. Helberger, Liebigs Ann. Chem. **466** (1928) 248. [4]) H. Fischer und A. Stern, Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 91.

Entscheidung zu treffen. Die Fluorescenzspektren werden bei beiden erwähnten Körpern nicht durch irgendwelche besondere Gruppen, wie isocyclischer Ring oder Vinylgruppen, beeinflußt, da diese dieselben nicht besitzen. Der Unterschied der Fluorescenzspektren dieser beiden Körper kann nur durch die Stellung der beiden Wasserstoffatome bedingt sein, durch welche sie sich selbst unterscheiden.

Beide Fluorescenzspektren besitzen nun den gleichen Typ, nämlich „Typ DHÉRÉ I". Sie bestehen aus fünf Banden, und der Hauptbande ist eine schwache Vorbande vorgelagert, wodurch der

Fluorescenzspektren von:

Pyrroporphyrin:	595·5	**623**	653	671·5	690	
Meso-pyrrochlorin: (in Dioxan)		636	**655**	674·5	698	715

„Typ DHÉRÉ I" charakterisiert ist. Daraus folgt nun einmal, daß mittels der Fluorescenzspektren diese einfachen Chlorine nur durch die Lage der Fluorescenzbanden von den entsprechenden Porphyrinen zu unterscheiden sind und nicht durch den Typ. Sie haben Fluorescenzspektren wie die Porphyrine. Auch hinsichtlich der Lage der Fluorescenzbanden und der Absorptionsbanden besteht bei den einfachen Chlorinen die gleiche Beziehung wie bei den Porphyrinen. Die Lage der Fluorescenzbanden ist bei den Porphyrinen und den ihnen entsprechenden einfachen Chlorinen ähnlich. Es wurden die Fluorescenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen, und es zeigte sich weiter, daß die Abhängigkeit der Fluorescenz vom Lösungsmittel in gleicher Weise gering ist wie bei den Porphyrinen[1]), und daß sich der Typ des Fluorescenzspektrums nicht ändert. Die Banden sind jeweils nur um einige $m\mu$ verschoben.

Diese weitgehende Ähnlichkeit der Fluorescenzspektren der Körper des Porphinsystems und der einfachen mit Chlorinsystem ergibt, daß den Körpern mit Chlorinsystem eine Struktur zugrunde liegt, bei der die innere Ringstruktur des Porphinsystems erhalten ist. Denn, wie sich aus obiger kurzen Zusammenstellung ergibt, müßte bei einer so weitgehenden Veränderung, wie sie durch eine Unterbrechung der Konjugation hervorgerufen wird, ein bedeutend größerer Unterschied in den Fluorescenzspektren zu erwarten sein. Schon durch eine γ-Substitution mit

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347.

längerer Kette bei Anwesenheit eines Carbonyl-Chromophors in 6-Stellung wird das Fluorescenzspektrum der Porphine weitgehend verändert, und es müßte sicherlich bedeutend mehr verändert sein, wenn die Konjugation im Ringsystem unterbrochen wäre. Die Fluorescenz ist in dieser Richtung empfindlicher als die Absorption.

In Fig. 1 sind nochmals die Absorptionskurven von Pyrroporphyrin und Meso-pyrrochlorin angegeben, und zwar im Sichtbaren und Ultraviolett[1]). Auch aus den Absorptionsspektren ist die relativ große Ähnlichkeit der beiden Körper, also des Porphin- und Chlorin-

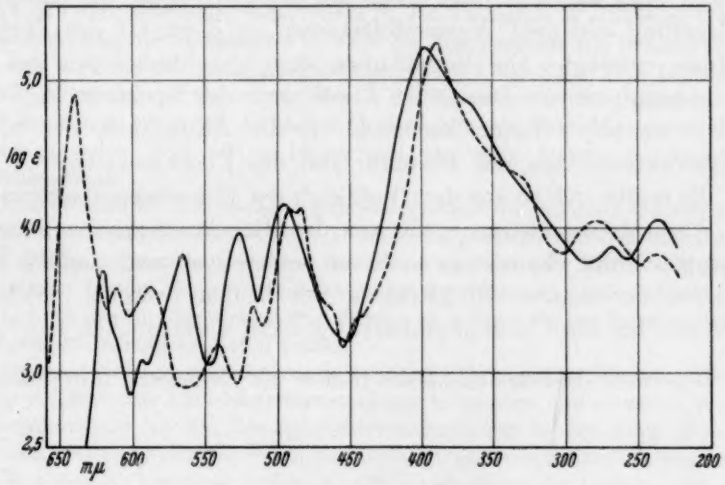


Fig. 1.
- - - - Meso-pyrrochlorin
——— Pyrroporphyrin
} in Dioxan.

systems, zu ersehen. Die Banden im Ultraviolett sind ähnlich, sowohl was die Lage als auch deren molaren Absorptionskoeffizient betrifft. Im Sichtbaren besitzt das Absorptionsspektrum des Meso-pyrrochlorins eine Bande mehr als das des Pyrroporphyrins, wenn man von der Aufspaltung der Bande im Blau absieht. Bei Anwesenheit einer Vinylgruppe in 2-Stellung des Phorbinsystems ist die Anzahl der Banden (Pyrroporphyrin und Pyrrochlorin) die gleiche. Es wurde schon früher eine „Zuordnung" der Banden der beiden Spektraltypen getroffen[2]) je nach der gleichartigen Beeinflussung derselben durch

[1]) Die Aufnahme der Absorptionsspektren im Ultraviolett wurde von F. Pruckner ausgeführt. [2]) Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 161.

verschiedene chromophore Substituenten in diesen beiden Systemen, wodurch die empirisch zu ermittelnde Beziehung zwischen Absorption und Konstitution bei derartig komplizierten Substanzen wesentlich erleichtert wird. Eine derartige „Zuordnung" hat natürlich zunächst keinen physikalischen Sinn. Nach den hier erwähnten Untersuchungen der Fluorescenzspektren ergibt sich, daß die Rotbande der Chlorophyllderivate und die in der „Zuordnung" als Bande I bezeichnete Bande zusammengehören. Diese hohe Rotbande wurde bereits früher schon auf die Anwesenheit eines Chromophors im 16-atomigen Ringsystem zurückgeführt, und zwar der $C=N$-Gruppe, die durch die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an Kern III des Porphinsystems entsteht. Die Verhältnisse sind hier ähnlich wie bei den Imido-porphyrinen. Die große Ähnlichkeit der Spektren im Ultraviolett ist ein weiterer Ausdruck für die Ähnlichkeit der beiden Ringstrukturen, der des Porphin- und des Phorbinsystems.

Es ergibt sich so aus dem Vergleich der Fluorescenzspektren und der Absorptionsspektren sowie aus den Regelmäßigkeiten zwischen Absorption und Fluorescenz in diesen beiden Systemen, daß die Konjugation der inneren Ringstruktur der beiden Systeme gleich ist, diese also bei den Chlorophyllderivaten nicht unterbrochen sein kann.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Keto-Enoltautomerien in leichten und schweren Lösungsmitteln.

Von

Friedrich C. Nachod.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 6. 38.)

Es wurden die Keto-Enolgleichgewichte von Acetylaceton und Methylacetylaceton in leichtem und schwerem Wasser und leichtem und schwerem Methylalkohol (CH_3OD) bestimmt; dabei wurde in den Versuchen in schwerem Wasser eine Erniedrigung des Enolgehaltes im Falle des Acetylacetons von 19·6 auf 12·0% Enol und im Falle des Methylacetylacetons von 3·6 auf 2·5% Enol beobachtet und eine Erklärung auf Grund der Theorie der Wasserstoffbindung gegeben. Bei den Versuchen in schwerem Alkohol wird gleichfalls eine Erniedrigung des Enolgehaltes gefunden, doch ist sie kleiner und liegt beim Acetylaceton innerhalb der Fehlergrenze.

Man beobachtet, daß das Keto-Enolgleichgewicht durch Zusatz von Säure zuungunsten des Enols verschoben wird. In 0·1 norm. salzsaurer alkoholischer Lösung ist der Enolgehalt des Acetylacetons nur 50% verglichen mit 72·5% in neutraler alkoholischer Lösung. In wässeriger Lösung ist der Effekt wesentlich kleiner. Die Verschiebung des Gleichgewichtes wird durch eine Anlagerung der Säure an das im Gleichgewicht befindliche Keton erklärt.

An verschiedenen organischen Substanzen (Acetylaceton, Mannit, Phenol) wurden vergleichende Löslichkeitsbestimmungen in leichtem und schwerem Wasser vorgenommen und mit den Gleichgewichtsverschiebungen in Beziehung gebracht.

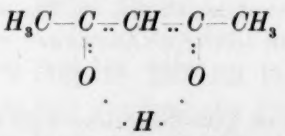
Vom Methylacetylaceton wurde die Enolisierungsgeschwindigkeit in wässerigen und alkoholischen Lösungen bestimmt. Die Unterschiede der Geschwindigkeiten von leichter Substanz in leichtem Lösungsmittel gegenüber denen von schwerer Substanz in schwerem Lösungsmittel werden erklärt.

Einleitung.

O. Reitz[1]) hat beobachtet, daß Aceton in schwerem Wasser wesentlich schneller bromiert wird als in leichtem. Danach wird also die Enolisierungsgeschwindigkeit des Acetons durch schweres Wasser erhöht. Im Zusammenhang mit den Schlüssen, die K. F. Bonhoeffer und O. Reitz[2]) aus diesen Versuchen gezogen haben, schien es interessant, auch die Geschwindigkeit einer Ketisierung in schwerem Wasser zu messen. An die Stelle einer solchen Messung kann aber auch die Bestimmung der Lage eines Keto-Enolgleichgewichts treten, wenn man gleichzeitig die Enolisierungsgeschwindigkeit bestimmt.

[1]) O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 119. [2]) K. F. Bonhoeffer und O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 137.

Da über die Verschiebung von Gleichgewichtslagen durch schweres Wasser zu Beginn der Arbeit — bis auf einige vorläufige Gleichgewichtsbestimmungen des Verfassers an Esterhydrolysen[1]) — überhaupt nichts bekannt war, wurde dieser Weg gewählt. Aceton selbst ist wegen des verschwindend geringen Enolgehaltes für solche Versuche nicht geeignet. Dagegen ist das Gleichgewicht z. B. bei Acetylaceton und Methylacetylaceton gut bestimmbar. Bei der Wahl dieser Stoffe tritt nun noch ein weiteres Problem auf, das mit ihrer Konstitution zusammenhängt. Man kennt seit langem eine Reihe von Gründen, die dazu führen, der Monoenolform des Acetylacetons eine Formel zuzuordnen, in welcher das enolische Wasserstoffatom beiden Sauerstoffatomen gemeinsam ist.



Neuerdings bezeichnet man diese Erscheinung als „Wasserstoffbindung" (hydrogen bond). Die Frage, wie hier der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Deuteriumatom wirkt, schien an sich interessant genug, um eine Untersuchung der Verbindungen in schwerem Wasser zu rechtfertigen.

Bei Gelegenheit der geschilderten Versuche wurde nun beobachtet, daß das Gleichgewicht Enol $\rightleftarrows$ Keton nicht nur, wie schon lange bekannt war, vom Lösungsmittel, sondern in sauren Lösungen auch in merklichem Maße von der Acidität der Lösung abhängt, und zwar verschiebt sich das Gleichgewicht bei Salzsäurezusatz zugunsten des Ketons, was durch Bildung einer Anlagerungsverbindung Keton-Salzsäure, etwa nach der Formel $>C=O \cdot \cdot HCl$ zu erklären ist. Da der Effekt die Möglichkeit bieten sollte, zum ersten Male mehr quantitative Vorstellungen über die an sich bekannte Basizität der Carbonylgruppe zu erhalten, wurde er in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

Den Schluß der Arbeit bilden Messungen der Enolisierungsgeschwindigkeiten der beiden Stoffe, über welche bisher noch keine Angaben vorlagen.

[1]) F. C. Nachod, Z. Elektrochem. **44** (1938) 80; vgl. auch die inzwischen erschienene Arbeit von A. Kailan und F. Ebeneder, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 157.

A. Methodisches.

Methoden der Bestimmung der Keto-Enolgemische.

Zur Bestimmung der Gleichgewichte in Keto-Enolgemischen stehen eine Reihe verschiedener physikalischer und chemischer Methoden zur Verfügung. Von den physikalischen seien die Absorptionsspektrographie im Ultraviolett (A. HANTZSCH und Mitarbeiter[1]); P. GROSSMANN[2]) u. a.) und refraktometrische Messungen (L. KNORR und Mitarbeiter[3]); H. FISCHER[4]); K. v. AUWERS und H. JAKOBSEN[5]) u. a.) hervorgehoben. Von den chemischen Methoden ist die direkte Titration des Enols mit Bromlösungen nach K. H. MEYER, die „indirekte" und die verbesserte indirekte[6]) Methode, ebenfalls von K. H. MEYER[7]) und die Kupfersalzmethode nach W. HIEBER[8]) zu nennen. Im vorliegenden Falle kam es darauf an, in kleinen Versuchsproben das Gleichgewicht festzulegen und in den Versuchen mit schweren Lösungsmitteln von vornherein die Möglichkeit unbeabsichtigter Aufnahme von leichtem Wasserstoff auszuschließen. Es konnten deshalb die Kupfersalzmethode und die verbesserte indirekte Bromtitration nach K. H. MEYER nicht benutzt werden, sondern man mußte die direkte Methode für die vorliegenden Bedingungen modifizieren. Es hat sich im Verlauf der Messungen folgendes Verfahren als praktisch erwiesen: Ein kleines dünnwandiges Schliffkölbchen, das das Acetylaceton in Methylalkohol gelöst enthielt, wurde in Aceton-Kohlensäure-Kältemischung gekühlt. Im Falle von Wasser nimmt man Eis-Kochsalz-Kältemischung und gibt unmittelbar vor der Titration ein Stück Eis in die Lösung. Man titriert dann in kleineren Portionen mit alkoholischer oder wässeriger Bromlösung, die sich auf Zimmertemperatur befindet[9]), je nach dem Lösungsmittel in der Vorlage. Die Bromlösungen wurden unmittelbar vor der Titration gegen 0·1 norm. arsenige Säure eingestellt. Es zeigt sich,

[1]) A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 3049. [2]) P. GROSSMANN, Z. physik. Chem. **109** (1924) 334. [3]) L. KNORR, O. ROTHE und H. AVERBECK, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 1138. [4]) H. FISCHER, Diss. Jena 1911. [5]) K. v. AUWERS und H. JAKOBSEN, Liebigs Ann. Chem. **426** (1921) 162. [6]) Anwendung überschüssiger Bromlösung unbekannten Titers, Bestimmung des Bromketons nach Zugabe von β-Naphthol und Kaliumjodid durch Titration des freien Jods mit Thiosulfat. [7]) K. H. MEYER und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 2720; **45** (1912) 2825; **53** (1920) 1412; **54** (1921) 580. [8]) W. HIEBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 902. [9]) Versuche mit Kühlung der Titrierflüssigkeit in der Bürette ebenfalls auf $-80°$ führten zu keinem brauchbaren Ergebnis.

wenn man die Titration mit einem Thermoelement verfolgt, daß bei richtiger Durchführung die Temperatur in der vorgelegten alkoholischen Lösung nicht über $-55°$ C ansteigt. Die Gleichgewichte können also eingefroren und so fixiert werden. Die Bromanlagerung an das Enol erfolgt auch bei dieser Temperatur praktisch momentan[1]), und ein geringer Bromüberschuß, der sich durch die erste Gelbfärbung verrät, bleibt über mehrere Stunden hin erhalten. Durch diese tiefe Kühlung der Vorlage gewinnt man beliebig Zeit zur Durchführung der Titration, während bei der tiefsten von K. H. Meyer angegebenen Temperatur von $-7°$ C die Bromfarbe schnell wieder verschwindet und das genaue Erkennen des Endpunktes dadurch erschwert wird. Da die „verbesserte indirekte" Methode, die diesen Schwierigkeiten aus dem Wege gehen soll, aus den obengenannten Gründen hier nicht anwendbar war, war dieser Vorteil von Wichtigkeit. Bei wässerigen Lösungen, wo diese Tiefkühlung nicht möglich war, wurde eine Verbesserung der ursprünglichen Methodik von K. H. Meyer dadurch erzielt, daß der Lösung etwas Methylorange zugesetzt wurde, welches sich bei geringem Überschuß von Brom entfärbt. Der Umschlag von rot zu farblos in Gegenwart von Methylorange ist besser zu erkennen als der Umschlag von farblos zu schwachgelb. Der Umschlag ohne Indikator von farblos zu schwachgelb in alkoholischer Lösung ist jedoch bei einiger Übung ganz gut wahrnehmbar.

Verwendete Substanzen und ihre Reinigung; Herstellung der Lösungen.

Für die Gleichgewichtsbestimmungen wurde zunächst das Acetylaceton gewählt, weil hier das Keto-Enolgleichgewicht in wässeriger Lösung in einem mittleren Meßbereich liegt und man erwarten konnte, daß ein Gleichgewichtsunterschied in schwerem Wasser gut festzustellen sein würde. Acetylaceton „reinst" (geliefert von Schering & Kahlbaum) wurde fraktioniert destilliert und eine mittlere farblose Fraktion $Sdp._{760} = 137°$ bis $138°$ C verwendet. Zur Reinheitsbestimmung wurden Proben eingewogen, nach Combes[2]) mit Lauge bekannten Gehaltes verseift und der Laugenüberschuß zurücktitriert (vgl. auch S. 205, Löslichkeitsbestimmung von Acetylaceton).

---

[1]) Eine Bemerkung von K. H. Meyer (Liebigs Ann. Chem. **380** (1911) 218), daß bei tiefer Temperatur Brom nicht rasch addiert würde, bezieht sich dort nur auf das verwendete Acetyldibenzoylmethan; in den hier untersuchten Fällen war die Bromaufnahme unmeßbar schnell. [2]) A. Combes, Ann. Chim. [6] **12** (1887) 213.

Methylacetylaceton[1]) destillierten wir fraktioniert bei 18 mm Druck und verwendeten eine mittlere farblose Fraktion vom $Sdp._{18} = 69°$ bis 70° C für die folgenden Versuche.

Das von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab gelieferte schwere Wasser mit einem Gehalt von 99·6% D_2O wurde ohne weitere Reinigung benutzt. Für die Vergleichsversuche mit H_2O unterzogen wir das destillierte Wasser des Laboratoriums einer zweiten Destillation.

Der Methylalkohol „reinst" und pro analysi (Schering & Kahlbaum) enthielt 99·8 bis 100% CH_3OH; derselbe wurde in den Gleichgewichtsmessungen direkt angewendet. Da jedoch der schwere Alkohol CH_3OD, der ebenfalls von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab geliefert worden war, noch 1·9% D_2O enthielt, wurden in den Vergleichsversuchen für die Reaktionskinetik dem CH_3OH 1·9% H_2O zugesetzt, und nach derselben Trocknungsmethode wie beim schweren Alkohol verfahren, um einheitliche Bedingungen zu schaffen. Dem Alkohol setzten wir entwässertes Kaliumcarbonat (Schering & Kahlbaum, pro analysi) zu, dann, nach etwa 24stündigem Stehen, destillierten wir die Hälfte im Vakuum ab[2]). Dieser Anteil wurde weiter mit Calciummetall[2]) und zuletzt mit Magnesiumspänen getrocknet[3]). Daran schlossen sich noch drei Destillationen im Vakuum, wobei die Vorlage erst mit flüssiger Luft, dann mit Aceton-Kohlensäure-Kältemischung und zuletzt mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlt wurde.

Die zu kinetischen Messungen verwendeten sauren Lösungen stellten wir durch Einwaagen her. Der Prozentgehalt des D_2O erniedrigte sich dadurch auf 96·6%; die alkoholisch-salzsauren Lösungen wurden durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Methylalkohol hergestellt. Von dieser konzentrierten Lösung wogen wir kleine Mengen den Alkoholen CH_3OH und CH_3OD zu und stellten den Gehalt an HCl in den Proben nach Verdünnen mit Wasser titrimetrisch fest. Entsprechend erfolgte die Herstellung der für die Reaktionskinetik verwendeten CH_3OH- und CH_3OD-Lösungen durch Zuwaage

[1]) Die zu dieser Arbeit benötigten geringen Mengen dieses Stoffes entstammten einem Präparat, das Herr cand. chem. Hessen im Chemischen Laboratorium nach Angaben von Prof. Weygand hergestellt und liebenswürdigerweise Herrn Prof. Bonhoeffer für einige im Institut laufende Arbeiten zur Verfügung gestellt hatte.
[2]) J. Gyr, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 4322. [3]) H. Goldschmidt und R. S. Melbye, Z. physik. Chem. **143** (1929) 139.

des Alkohols zu einer gewogenen Menge konzentrierter alkoholischer Salzsäure; der *D*-Gehalt der salzsauren CH_3OD-Lösungen ist dementsprechend auf 97% erniedrigt.

Die Gesamtkonzentration der Keto-Enollösungen ist ebenfalls durch Einwaagen festgelegt.

B. Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen.

Keto-Enolgleichgewichte in leichtem und schwerem Wasser und Methylalkohol.

Zunächst wurde die Lage des Keto-Enolgleichgewichts bei Acetylaceton in H_2O und D_2O untersucht. Zu abgewogenen Mengen H_2O (0·4950 g) und D_2O (99·6%; $d_{25}^{25}=1{\cdot}1049$; 0·5470 g) gaben wir Mengen von etwa 0·05 Millimol Acetylaceton (Mol.-Gew. = 100) und wogen abermals. Die ungefähr 0·1 mol. Lösungen wurden zur Gleichgewichtseinstellung 15 bis 20 Stunden auf Zimmertemperatur belassen, dann aus dem Wägegläschen in Eis gegossen und sofort titriert. Die Wägegläschen mit den darin gebliebenen Flüssigkeitsspuren wogen wir zurück. Die daraus erhaltenen Korrekturen schwankten zwischen 0·1 bis 0·8%, bezogen auf die Einwaage. Die Bromlösung war in diesem Falle auf 0° C gekühlt worden.

Für leichtes Wasser wurde das Gleichgewicht in fünf voneinander unabhängigen Versuchen zu 19·75%, 19·2%, 19·8%, 19·7% und 19·8% Enol bestimmt. Der Mittelwert 19·6% paßt sich gut den von K. H. Meyer[1]) gefundenen 19% Enol an.

In schwerem Wasser[2]) stellten wir ebenfalls fünf voneinander unabhängige Versuche an und ermittelten das Gleichgewicht zu 11·9%, 11·8%, 11·9%, 11·9% und 12·5% Enol. Der Mittelwert ist 12·0%. Die Konstanten berechnet nach der Formel

$$K_{\mathrm{Gl.}}=\frac{k_{\mathrm{Enolisierung}}}{k_{\mathrm{Ketisierung}}}=\frac{c_{\mathrm{Enol}}}{c_{\mathrm{Keton}}}$$

sind $K_{H_2O}=0{\cdot}244$ und $K_{D_2O}=0{\cdot}136$[3]).

Eine entsprechende Gleichgewichtsverschiebung wurde auch beim Methylacetylaceton beobachtet. Die Messungen beziehen sich ebenfalls auf Zimmertemperatur. Um dieses Gleichgewicht einzufrieren,

---

[1]) K. H. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 2858. [2]) Der *D*-Gehalt des D_2O wird durch den Austausch mit dem Wasserstoff der Substanzen am C_3-Atom bei diesen Mengenverhältnissen nur auf 99·5% herabgesetzt. [3]) Vgl. F. C. Nachod, Z. Elektrochem. **44** (1938) 80, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von O. Reitz.

braucht man jedoch nicht bei der Titration Eis zuzugeben, weil die Geschwindigkeit der Enolisierung geringer ist und schon ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ein scharfer Umschlag ohne Kühlung erhalten wird. In H_2O ergaben sich in einer Versuchsreihe 3·6%, 3·8%, 3·8%, 3·9%, 3·65% und 3·8% Enol, in einer anderen 3·55%, 3·45%, 3·5% und 3·75% Enol. Der Mittelwert beträgt 3·6% Enol. In D_2O[1]) sind die Werte aus drei einzelnen Versuchen 2·40%, 2·50% und 2·55% Enol, im Mittel 2·48% Enol. K_{H_2O} beträgt 0·0373 und K_{D_2O} 0·0254.

Das Gleichgewicht von Acetylaceton in CH_3OH ergab im Mittelwert bei 0° C 79·9% Enol, in CH_3OD aus zwei Werten 82·0% und 77·2%, das Mittel 79·6% Enol, also denselben Wert innerhalb der Versuchsfehler. Das Methylacetylaceton ergab in leichtem Alkohol die Werte 33%, 35% und 34% Enol[2]), in schwerem Alkohol 29%, 29%, 31% und 30% Enol, also nur eine geringe Erniedrigung des Enolgehaltes. Die Konstanten für Acetylaceton haben die Zahlenwerte $K_{CH_3OH} = 3·975$, $K_{CH_3OD} = 3·90$, für Methylacetylaceton $K_{CH_3OH} = 0·515$, $K_{CH_3OD} = 0·430$. In der folgenden Tabelle 1 sind die Gleichgewichtswerte für Acetylaceton und für Methylacetylaceton, ausgedrückt in % Enol, zusammengestellt.

Tabelle 1.

	Reiner Körper	H_2O 25°	D_2O 25°	CH_3OH 0°	CH_3OD 0°
Acetylaceton	76·5[3]) 80 [4])	19·6	12·0	79·9	79·6
Methylacetylaceton	31·3[3]) 39 [4])	3·6	2·5	34·0	29·8

Abhängigkeit des Keto-Enolgleichgewichts beim Acetylaceton in Methylalkohol vom Wassergehalt.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu bekommen, wie die Gleichgewichtslage in alkoholischen Lösungen durch Wasserspuren beeinflußt wird, wurden systematische Versuche mit definiertem Wasserzusatz angestellt. Es ist nämlich bekannt, daß Reaktionen in alko-

[1]) Siehe S. 198, Fußnote 2 dieser Arbeit. [2]) Grossmann (loc. cit.) gibt den Enolgehalt des Methylacetylacetons in CH_3OH-Lösung mit 44% an. Man muß aber hier bedenken, daß jede Verunreinigung mit Acetylaceton den Enolgehalt sofort heraufsetzt. Der Enolgehalt von 1,3-Diketonen ohne Lösungsmittel ist im allgemeinen dem Enolgehalt der in Alkohol gelösten Substanz ziemlich ähnlich, was auch im vorliegenden Falle gilt, wenn man die oben angeführten Zahlen zugrunde legt. [3]) K. H. Meyer, loc. cit. [4]) H. Fischer, loc. cit.

holischen Lösungsmitteln schon durch geringe Mengen Wasser in ihrer Geschwindigkeit stark geändert werden[1]), und es hätte für das Gleichgewicht möglicherweise etwas Ähnliches eintreten können. Es wurden nun durch Einwaage Mischungen von CH_3OH und H_2O hergestellt; die Lösungen von Acetylaceton (0·1 mol.) in diesen Gemischen ließen wir 20 Stunden bei Zimmertemperatur (Schwankungen

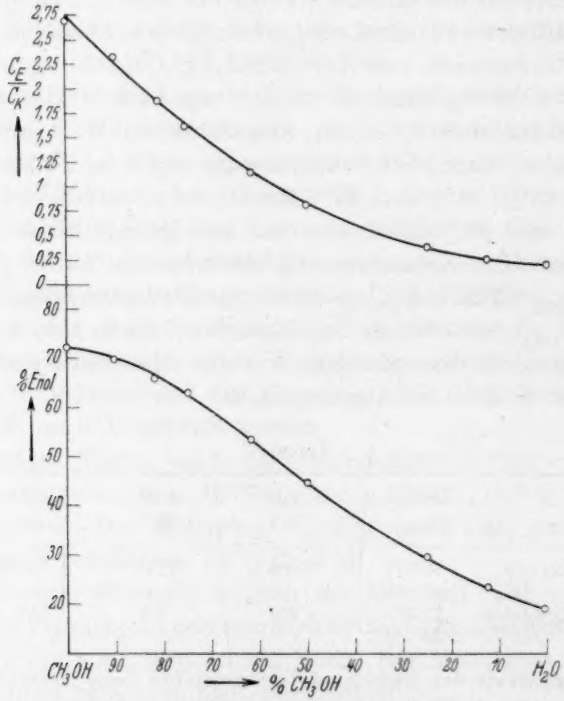


Fig. 1. Keto-Enolgleichgewicht von Acetylaceton in Wasser/Alkohol-Gemischen.

von $\pm 2°$ haben keinen meßbaren Einfluß auf die Gleichgewichtslage und fallen in die Fehlergrenze) stehen und titrierten dann mit alkoholischer bzw. wässeriger Bromlösung. Aus Fig. 1 geht hervor, daß ein geringer Wassergehalt des Alkohols auf das Gleichgewicht nur wenig ausmacht. Man kann daraus erkennen, daß der Wasserzusatz die Geschwindigkeit der Enolisierung und der Ketisierung in methylalkoholischer Lösung in einem Bereich von 0 bis 4% H_2O in gleichem

[1]) Vgl. H. Goldschmidt, loc. cit., J. Gyr, loc. cit.

Maße beeinflußt. Er wirkt im wesentlichen katalytisch und läßt sich dadurch verstehen, daß das $CH_3OH_2^+$-Ion ein wirksamerer Katalysator ist als das beim Wasserzusatz daraus gebildete H_3O^+-Ion. In der Fig. 1 sind als Abszisse die Gewichtsprozente CH_3OH/H_2O aufgetragen. Der untere Teil der Figur zeigt die jeweiligen Enolkonzentrationen, der obere die Gleichgewichtskonstante $K_{Gl.} = c_E/c_K$, wobei c_E die Enol-, c_K die Ketonkonzentration und $K_{Gl.}$ die Gleichgewichtskonstanten dieser Lösungen bedeuten.

Abhängigkeit des Keto-Enolgleichgewichts beim Acetylaceton in Methylalkohol bzw. Wasser vom Säuregehalt der Lösung.

Für die späteren kinetischen Versuche war es notwendig, die Acetylacetonlösungen mit Salzsäure zu versetzen. Dabei ergab eine zufällige Beobachtung, daß der Enolgehalt durch Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung stark zurückgedrängt wurde.

Es ist zwar eine bekannte Tatsache, daß durch Zusatz von Alkali die Enolkonzentration erhöht wird; doch ist dies ohne weiteres quantitativ zu erklären als Folge der Enolatbildung, wenn man die Größe der Dissoziationskonstante der sauren Enole berücksichtigt [die Dissoziationskonstante des Acetylacetons ist bei 25° C $1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ [1])]. Andererseits ist aber in der reinen Acetylacetonlösung die Dissoziation doch so gering, daß eine merkliche Zurückdrängung des Enolgehaltes durch Säure nicht durch Zurückdrängung der Dissoziation erklärt werden kann. Dieser überraschende Befund ist daher nicht als eine Folge der sauren Eigenschaften des Enols, sondern der basischen Eigenschaften des Ketons aufzufassen [2]).

Die Fig. 2 zeigt den Effekt bei Acetylaceton in salzsaurer methylalkoholischer Lösung. Die Gesamtkonzentration der Lösungen war bei allen Versuchen 0·1 mol. (Über die Herstellung der sauren Lösungen siehe Methodisches, S. 197.) In der Figur sind die einzelnen Meßpunkte für den Enolgehalt aufgetragen (Kurve I). Die Differenzen der Ordinaten von Kurve I und II entsprechen den zugehörigen

[1]) J. Guinchant, Ann. Chim. [9] **9** (1918) 139. [2]) Auf Grund von Lichtabsorptionsmessungen hat Hantzsch (Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 3329) geschlossen, daß ein Einfluß von Säurezusatz auf das Keto-Enolgleichgewicht in wässeriger Lösung besteht. Die dort beschriebene „praktisch vollständige Ketisierung des Enols durch kleine Mengen Säure" ist aber sicher nicht reell und kann in dem hier vorliegenden Falle nicht bestätigt werden. Acetessigester in wässeriger Lösung ist sicherlich für solche Versuche nicht geeignet, da im Gleichgewicht nur 0·4% Enol vorliegen.

Ketongehalten, die nach der Gleichung $c_K = c_E/K_{Gl.}$ berechnet sind, wobei $K_{Gl.}$ die Gleichgewichtskonstante in neutraler Lösung bedeutet. Das von der Abszisse, Ordinate und Kurve I umrandete Gebiet zeigt die Enolmengen, das Gebiet zwischen Kurve I und II die Ketonmengen, das übrige Feld den Anlagerungskomplex, der später noch eingehender diskutiert werden soll.

Die einzelnen Meßpunkte wurden bei einer Temperatur von 25° C nach 24 Stunden (○) und nach 48 Stunden (×) erhalten. Zunächst

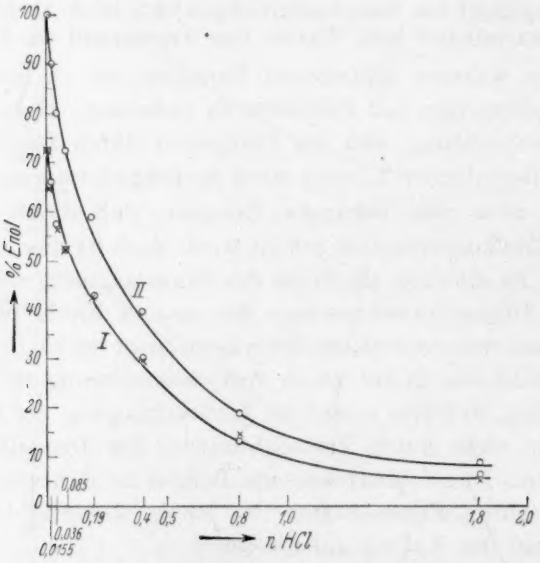


Fig. 2. Abhängigkeit des Enolgehalts von Acetylaceton in Alkohol vom Säuregehalt der Lösung.

war der Verdacht naheliegend, daß es sich um Alkoholyse des 1,3-Diketons handeln könnte. Die Versuchsbedingungen in den Arbeiten von H. Adkins und Mitarbeitern[1]) sind jedoch sehr verschieden von den hier vorliegenden. Nach 48 Stunden und bei 60° C betrug dort die alkoholysierte Menge erst 19%. Der Beweis, daß es sich nicht um Alkoholyse handeln konnte, wurde dadurch erbracht, daß die Reversibilität der Reaktion gezeigt werden konnte. Zu sauren Lösungen (0·1 mol. an Acetylaceton, 0·4, 0·8 und 1·8 norm. an *HCl*)

[1]) H. Adkins, W. Kutz und D. D. Coffmann, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3212 und R. Connor und H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3420.

wurden neutrale, an Acetylaceton gleichkonzentrierte Lösungen in gleicher Menge gegeben. Die sich sehr schnell einstellenden Gleichgewichte für die so entstehenden Säurekonzentrationen (0·2, 0·4 und 0·9 norm.) liegen innerhalb der Versuchsfehler wieder auf der ursprünglichen Kurve I. Für die verschiedenen Lösungen betrugen die Enol-Sollprozente 41 %, 31 % und 15 %. Gefunden wurden 37·5 %, 27·5 % und 17·5 %. Also kann die Zurückdrängung des Enolgehaltes in der CH_3OH-Lösung nicht auf der irreversiblen Alkoholyse beruhen.

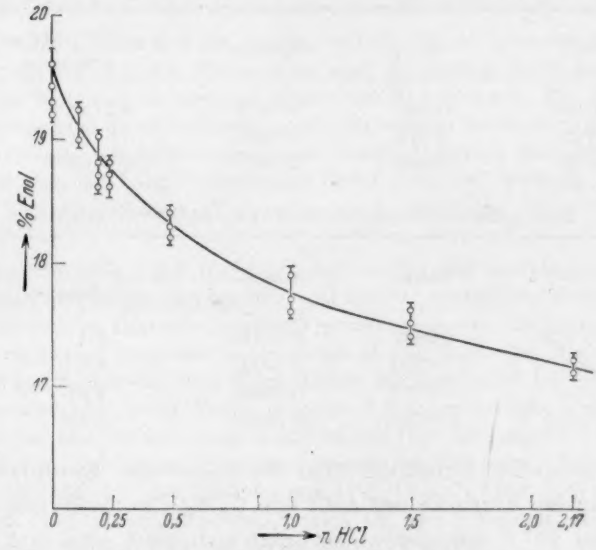


Fig. 3. Abhängigkeit des Enolgehalts von Acetylaceton in Wasser vom Säuregehalt der Lösung.

Für das Acetylaceton wurden dieselben Versuche in wässeriger Lösung angestellt. Es zeigt sich, daß der Effekt viel kleiner (Fig. 3), jedoch immerhin meßbar ist. Man kann nun versuchen, eine Komplexkonstante auszurechnen:

$$K_{\text{Komplex}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{\text{Keton}}}{c_{\text{Komplex}}}$$

unter der Annahme, daß auch in alkoholischer Lösung bei geringer Salzsäurekonzentration weitgehende Dissoziation stattfindet. Man würde so eine Konstante für den dissoziierten Komplex erhalten. In der Tat erhält man für den Fall des alkoholischen Lösungsmittels bis zu einer Salzsäurekonzentration von 0·5 norm. eine Konstante

vom Werte $6{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$, während in Wasser bis zu diesem Gebiet der Wert der Konstante 8·62 beträgt. Ein solches Verhältnis der Komplexkonstanten ist nach den Messungen von GOLDSCHMIDT[1]) über die Protonenaffinitäten von Wasser und Alkohol nicht unwahrscheinlich. Vielleicht ist jedoch die Übereinstimmung mehr zufällig. In den folgenden Tabellen 2 und 3 sind noch einmal die Konstanten übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 2. Acetylaceton in CH_3OH/HCl.

c_{H^+}	c_{Keton}	c_{Komplex}	$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{\text{Keton}}}{c_{\text{Komplex}}}$
0·085	0·020	0·0275	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$
0·25	0·013	0·046	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$
0·50	0·009	0·067	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 3. Acetylaceton in H_2O/HCl.

c_{H^+}	c_{Keton}	c_{Komplex}	$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{\text{Keton}}}{c_{\text{Komplex}}}$
0·125	0·0801	0·00125	8·4
0·25	0·0790	0·0023	8·6
0·50	0·0772	0·0045	8·61
(1·00)	(0·0747)	(0·0086)	(8·68)

Um eventuell Aufschluß über die Natur des Komplexes zu erhalten, wurden Versuche mit $LiCl$ und C_2H_5Cl in methylalkoholischer Lösung bei 25° C angestellt. Es zeigt sich aber, daß erst bei einer 2 mol. Lösung von $LiCl$ in CH_3OH der Enolprozentgehalt des Acetylacetons von 73% auf 69% Enol abfällt. Der auftretende Effekt ist also sehr klein. Bei den Versuchen mit Äthylchlorid konnte überhaupt keine Beeinflussung des Enolgehaltes festgestellt werden.

Man kann daraus schließen, daß der Wasserstoff entscheidend bei der Bildung des Komplexes beteiligt sein muß.

Löslichkeitsuntersuchungen an Körpern mit Carbonyl- und Hydroxylgruppen in leichtem und schwerem Wasser.

Da man die Abhängigkeit des Keto-Enolgleichgewichtes vom Lösungsmittel auf die verschiedene Löslichkeit der Keton- und Enolformen zurückführen kann, schien es zweckmäßig, sich durch einige Versuche über die Löslichkeit hydroxyl-

[1]) H. GOLDSCHMIDT, Z. physik. Chem. **89** (1915) 129; vgl. hierzu K. F. BONHOEFFER und O. REITZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 137.

haltiger und carbonylhaltiger Verbindungen in leichtem und schwerem Wasser zu orientieren. Über die Unterschiede in den Löslichkeiten organischer Verbindungen in H_2O und D_2O ist bisher nur wenig bekannt[1]). Der Begriff Löslichkeit soll hier und im folgenden stets in dem Sinne verwendet werden, daß man die Löslichkeit der leichten Form im leichten Wasser mit der der schweren Form im schweren Wasser vergleicht.

Als Körper mit einer Carbonylgruppe untersuchten wir das Acetylaceton selbst (80% Keton im leichten und 88% Keton im schweren Wasser), als hydroxylhaltige Verbindungen Mannit und Phenol.

Löslichkeitsbestimmung von Acetylaceton.

Bei COMBES[2]) findet sich die Angabe, daß ein Teil Acetylaceton bei Zimmertemperatur von etwa 8 Teilen Wasser gelöst wird. In einem größeren Bereich untersucht ist das System Acetylaceton—Wasser von ROTHMUND[3]). Die Methode der Trübungstemperatur dieses Verfassers schien für unseren Zweck zu ungenau und so wurde eine chemische Methode angewendet. COMBES[4]) gibt an, daß beim Erwärmen von Acetylaceton mit Lauge vollständiger Zerfall nach der Gleichung

$$CH_3COCH_2COCH_3 + KOH = CH_3COCH_3 + CH_3COOK$$

eintritt.

Mengen von etwa 1 cm³ H_2O bzw. D_2O wurden mit Acetylaceton im Überschuß versetzt und 10 Minuten bei 19·0° und 19·5° C geschüttelt. Nach Abtrennen des Acetylacetons im Mikroscheidetrichter zentrifugierten wir die Lösung, trennten abermals von kleinen Tröpfchen Acetylaceton ab und wogen die wässerige Lösung in einem Wägegläschen ein. Das Wägegläschen mit dem Inhalt brachten wir dann in das abgemessene Volumen Lauge, erhitzten 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und titrierten nach Abkühlen den Rest der Lauge mit HCl zurück. Die gefundenen Löslichkeiten (g gelöste Substanz pro 100 g ges. Lösung) betragen für H_2O 16·9 (19·5° C), 16·8 (19·0° C) und 17·2 (19·5° C). Für D_2O ergeben sich 10·4 Gew.-% (19·0° C) und 10·6 Gew.-% (19·5° C). Der Mittelwert, ausgedrückt in Mol-%, beträgt für H_2O 3·66 Mol-%, für D_2O 2·28 Mol-%.

Die Keto-Enolgleichgewichte sind in dem untersuchten Bereich praktisch konzentrationsunabhängig. Darum kann man die Gleichgewichtswerte aus den 0·1 mol. Lösungen in den hier betrachteten gesättigten Lösungen zur Berechnung der Partiallöslichkeiten der beiden tautomeren Formen verwenden. Von den in H_2O gelösten 17% Acetylaceton sind 3·34% Enol und 13·66% Keton. In D_2O sind 11·4% gelöst, die sich aus 1·37% Enol und 10·03% Keton zusammensetzen[5]). Die Enollöslichkeit in H_2O ist also rund 2·5 mal so groß wie die in D_2O, die Ketonlöslichkeit in H_2O 1·36 mal so groß wie in D_2O; oder auf H_2O bezogen löst sich im Falle des Enols in D_2O 0·41 mal soviel, d. h. etwa $^2/_5$ der in H_2O löslichen Menge und im Falle des Ketons 0·73 mal soviel, also rund $^7/_{10}$ der Menge, die in H_2O gelöst war.

---

[1]) Vgl. das Heft „Deuterium et Composés de Deuterium" der „Tables Annuelles des Constantes et Donées Numériques" von G. CHAMPETIER. Paris 1937. S. 63. [2]) A. COMBES, Ann. Chim. [6] **12** (1887) 213. [3]) V. ROTHMUND, Z. physik. Chem. **26** (1898) 454. [4]) A. COMBES, loc. cit., S. 219. [5]) Vgl. F. C. NACHOD, loc. cit.

Löslichkeitsbestimmung von Mannit.

Der Mannit wurde als Substanz gewählt, weil er fest ist, einen geringen Dampfdruck besitzt und deswegen leicht vom Wasser zu trennen ist. Über die Löslichkeit des Mannits vgl. Fig. 4. Sie ist von verschiedenen Autoren gut untersucht worden[1]).

Den Mannit[2]) wogen wir in ein Glaskölbchen ein; dabei verwendeten wir etwa 50% Überschuß, bezogen auf die Angaben für die Löslichkeit aus der Literatur. Nun wurden ungefähr 0·6 cm³ H_2O bzw. D_2O zugesetzt und die Kölbchen zugeschmolzen. Sie wurden dann 3 Stunden im Thermostaten bei 18·8° und bei 19° C geschüttelt. Die gesättigte Lösung (Mannit als Bodenkörper) filtrierten wir durch eine Mikrofritte und wogen sie in ein Schliffkölbchen ein. Das Wasser der Lösung wurde dann im Vakuum abdestilliert und der Mannit bei 50° C im Vakuum getrocknet.

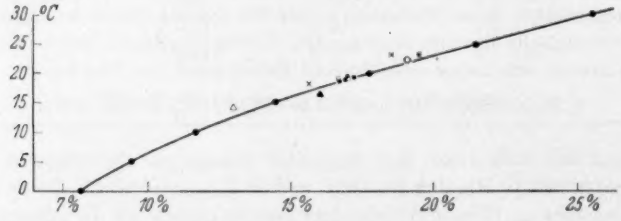


Fig. 4. Löslichkeit von Mannit in D_2O und H_2O.
● A. Findlay; ○ W. M. Dehn; ▲ E. Erlenmeyer und J. A. Wanklyn, △ H. D. Krusemann; × M. Berthelot; * E. Cohen, K. Inouye und C. Euwen; ■ Verfasser, Messung in H_2O; □ Verfasser, Messung in D_2O vergleichbare Vol-%.

Der Mittelwert für H_2O betrug 16·9 Gew.-%, für D_2O 15·2 Gew.-%, auf vergleichbare Volumenprozente umgerechnet 16·8%.

Noch übersichtlicher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man statt der Angaben der Volumenprozente die Molprozente ausrechnet. Für die Versuche in H_2O ergeben sich dann im Mittel 2·02 Mol-%, für die Versuche in D_2O im Mittel 1·99 Mol-%. Innerhalb der Genauigkeit der Methode (±1%) kann also kein Unterschied der Löslichkeiten in leichtem und schwerem Wasser festgestellt werden[3]).

---

[1]) A. Findlay, J. chem. Soc. London **81** (1902) 1218. W. M. Dehn, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1399. E. Erlenmeyer und J. A. Wanklyn, Liebigs Ann. Chem. **135** (1865) 132. H. D. Krusemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **9** (1876) 1467. M. Berthelot, Ann. Chim. [3] **47**, 301. Besonders genau ist die Löslichkeit von E. Cohen, K. Inouye und C. Euwen (Z. physik. Chem. **75** (1910) 295) untersucht worden. [2]) Die Reinheit des Präparates (Schering & Kahlbaum, „reinst") kontrollierten wir durch Schmelzpunktsbestimmungen. [3]) Durch den Austausch mit den *OH*-Gruppen verringert sich der D_2O-Gehalt auf 95% D_2O. Der in der Hydroxylgruppe ebenfalls 95%ig schwere Mannit zeigte gegenüber dem gewöhnlichen Mannit keinen Unterschied im Schmelzpunkt.

Löslichkeitsbestimmung von Phenol.

Um das Verhalten des Acetylacetons, d. h. seine Löslichkeitsunterschiede in leichtem und schwerem Wasser zu erklären, sollte ein Körper auf seine Löslichkeit untersucht werden, der sowohl saure Eigenschaften besitzt, als auch eine dem Enol vergleichbare Konfiguration aufweist. Das Phenol erfüllt diese Bedingungen zum Teil, obwohl es an der *OH*-Gruppe einen aromatischen Ring trägt und so doch nicht direkt ein Analogon zum aliphatischen Acetylaceton darstellt.

Phenol[1]) wurde in H_2O bzw. D_2O gelöst und ein Überschuß angewendet, so daß gelöstes Phenol und ungelöste Phenolschicht zusammen 10% der Wassermenge betrugen. Beim Umschütteln bildet sich alsbald eine milchige Emulsion. Die Lösungen wurden dann 20 Minuten bei 3000 Touren zentrifugiert und von der Lösung der Hauptteil eingewogen. Die analytische Bestimmung erfolgte mit Abänderungen nach der Methode von Koppeschaar[2]).

Für leichtes Wasser ergaben sich für Zimmertemperatur 8·20, 8·25 und 8·14%; für schweres Wasser fand man 6·10 und 6·26 Gew.-%. Das Löslichkeitsverhältnis von Phenol in D_2O zu H_2O beträgt also 0·825.

In Molprozenten ausgedrückt betragen die Löslichkeiten für H_2O im Mittelwert 1·66 Mol-%. Für D_2O ergibt sich im Mittel 1·38 Mol-%.

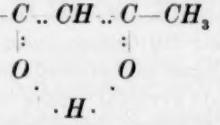
Zu berücksichtigen bleibt noch, daß sich der D_2O-Gehalt durch Austausch mit dem Phenol verringert. Statt der ursprünglichen 99·6% beträgt er nach dem Auflösen etwa 98·5% D_2O.

Diskussion der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen.

Um den Einfluß des schweren Wassers auf die Lage des Gleichgewichts verstehen zu können, ist es zweckmäßig, zunächst einmal die Rolle des Lösungsmittels an den bisher bekannten Fällen der Keto-Enolgleichgewichte zu diskutieren. Im allgemeinen ergibt sich aus den vorliegenden Beobachtungen, daß mit steigender Polarität des Lösungsmittels der Enolgehalt abnimmt, so daß man, wenn man z. B. beim Acetylaceton von Wasser über Methyl- und Äthylalkohol zu Hexan fortschreitet, Enolgehalte von 19·6%, 71·8%, 84·0% und 92·4% findet. Wenn man versucht diese Reihenfolge zu verstehen, stößt man zunächst auf eine gewisse Schwierigkeit. Da man weiß, daß die freie Energie der Hydratation in Wasser für eine Hydroxylgruppe größer ist als für eine Carbonylgruppe[3]), und man allgemein aus den verschiedensten qualitativen Erfahrungen schließen kann, daß in einem hydroxylhaltigen Medium die Tendenz zur Solvatation größer ist für jene als für diese, sollte man annehmen, daß wegen der besseren Löslichkeit der enolischen Hydroxylgruppe das Enol in

[1]) In den Versuchen wurden die beiden Schering & Kahlbaum-Präparate Phenol „reinst" D.A.B. VI und Phenol für wissenschaftliche Zwecke verwendet.
[2]) W. F. Koppeschaar, Z. analyt. Ch. **15** (1876) 233. [3]) J. A. V. Butler und C. N. Ramchandani, J. chem. Soc. London **1935**, 952.

hydroxylhaltigen Lösungsmitteln eine größere Gleichgewichtskonzentration besäße. Eine Erklärung für den umgekehrten Befund wird offenbar gerade durch die in der Einleitung angeführte Schreibweise der Enolformel



gegeben. Die angegebene Ringstruktur (Chelatbildung) bedeutet eine innere Absättigung der Solvatationstendenz der Hydroxylgruppe. Hierdurch wird eine Umkehr der Verhältnisse bewirkt, indem nun die Carbonylgruppe eine größere Hydratationsenergie zeigt als der Chelatring. In diesem Sinne ist also der bekannte Lösungsmitteleinfluß ein direkter Hinweis für die Existenz der sogenannten „Wasserstoffbindung".[1])

Es fragt sich nun, ob die beim schweren Wasser gefundene Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne einer weiteren Erniedrigung der Enolkonzentration gegenüber der in leichtem Wasser aus denselben Gesichtspunkten heraus verstanden werden kann.

Prinzipiell kann der Effekt entweder von dem Keton oder von dem Enol herrühren. Beim Keton kommt nur der Unterschied in der freien Energie der Solvatation in leichtem und schwerem Wasser in Frage, auf der Enolseite ist außer der freien Solvatationsenergie noch der Umstand zu berücksichtigen, daß man in dem einen Falle leichtes, in dem anderen Falle schweres Enol vor sich hat. Aus den Löslichkeitsbestimmungen am Acetylaceton zeigt sich nun, daß das Keton in schwerem Wasser schlechter löslich ist (13·66% Keton in H_2O, 10·03% in D_2O) als in leichtem. Dies würde also höchstens einen Effekt in der umgekehrten Richtung geben und kann nicht für die Gleichgewichtsverschiebung verantwortlich gemacht werden.

Der Unterschied zwischen leichtem und schwerem Wasser kann also nur darauf beruhen, daß das schwere Enol in schwerem Wasser eine geringere freie Energie hat als das leichte Enol in leichtem Wasser.

Vernachlässigt man zunächst einmal den Unterschied zwischen freier Energie und Energie und überlegt, wie groß der energetische Unterschied von leichtem und schwerem Enol ist, so kann man nach

[1]) Vgl. N. V. Sidgwick, J. chem. Soc. London **127** (1925) 907.

FÖRSTER[1]) folgende Aussagen machen. In der Ketonform sind die beiden Wasserstoffatome am C_3-Kohlenstoffatom gebunden, während in der Enolform eines der beiden zwischen den Sauerstoffatomen pendelt. Da dieses Wasserstoffatom sicherlich weniger fest gebunden ist, wie man z. B. aus den Ultrarotfrequenzen[2]) weiß, ist für das Vorzeichen des energetischen Unterschiedes zwischen leichtem und schwerem Enol der Energieunterschied zwischen einer $C-D$- und einer $C-H$-Bindung maßgeblich. Da die $C-D$-Bindung fester ist als die $C-H$-Bindung, ist das schwere Enol weniger stabil als das leichte, denn im schweren Enol ist eine $C-D$-Bindung getrennt worden, im leichten Enol nur eine $C-H$-Bindung. Es muß also aus rein energetischen Gründen das schwere Enol in geringerer Gleichgewichtskonzentration im schweren Wasser vorliegen als das leichte, vorausgesetzt, daß man die Unterschiede in der Solvatationsenergie hier nicht zu berücksichtigen braucht. Dies ist aber wohl zulässig, da, wie oben erwähnt, der Chelatring überhaupt keine große Solvatationstendenz besitzt.

Was die in dieser Arbeit beobachtete Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch Säurezusatz angeht, so ist schon bei den Versuchen selbst mitgeteilt worden, daß sie auf der Basizität der Carbonylgruppe beruhen muß.

An sich ist die oben bereits erwähnte Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in der Form

$$K_{\text{Komplex}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{\text{Keton}}}{c_{\text{Komplex}}}$$

zunächst nicht zu erwarten. Da das Massenwirkungsgesetz streng nur gilt, wenn man die Aktivitäten a an Stelle der Konzentrationen c schreibt,

$$K'_{\text{Komplex}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{\text{Keton}}}{a_{\text{Komplex}}} = \frac{f_{H^+} \cdot c_{H^+} \cdot f_{\text{Keton}} \cdot c_{\text{Keton}}}{f_{\text{Komplex}} \cdot c_{\text{Komplex}}}$$

$$K'_{\text{Komplex }(a)} = K_{\text{Komplex }(c)} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{\text{Keton}}}{f_{\text{Komplex}}}$$

so folgt aus der empirischen Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für c, daß der Quotient der Aktivitätskoeffizienten (f) $f_{H^+} \cdot f_{\text{Keton}} / f_{\text{Komplex}} = 1$ sein muß. Dies ist vielleicht nicht unwahrscheinlich, da für das neutrale Molekül f_{Keton} sicherlich praktisch gleich 1 ist und der Quotient $f_{H^+}/f_{\text{Komplex}}$ ebenfalls diesem Werte nahekommt, da die

---

[1]) TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **44** (1938) 81. Diskussionsbemerkung zum Vortrag von O. REITZ. [2]) C. E. H. BAWN, J. chem. Soc. London **1932**, 1189.

beiden Ionen die gleiche Ladung besitzen. Die Annahme, daß $f_{H^+}/f_{\text{Komplex}}$ annähernd $=1$ ist, wird in der Reaktionskinetik mit Erfolg gemacht.

Nimmt man die wässerige Lösung und rechnet für sie nach der obigen Gleichung aus, wie groß der Bruchteil der Acetylacetonmoleküle in 0·1 norm. *HCl*-Lösung ist, die ein Proton angelagert haben, so findet man ungefähr 1%. Dieser Wert entspricht einer unerwartet hohen Basizität der Carbonylgruppe, über die wir allerdings nur sehr mangelhaft orientiert sind. Aus Versuchen von HAMMETT und Mitarbeitern[1]) über die Basizität der *CO*-Gruppe des Acetophenons in konz. Schwefelsäure folgt, daß für diesen Stoff in wässeriger 0·1 norm. *HCl* nur der 10000000. Teil der Moleküle ein Proton addiert hat. Dieser Unterschied kann unter Voraussetzung, daß die HAMMETTschen Messungen und Extrapolationen für das Acetophenon größenordnungsmäßig richtig sind, woran einstweilen wohl nicht zu zweifeln ist, auf zweierlei Weise zustande kommen. Entweder ist wirklich die Tendenz der Carbonylgruppe, ein Proton anzulagern, beim Acetylaceton soviel größer als beim Acetophenon, oder der Komplex besteht gar nicht im wesentlichen aus einem solchen Ion, sondern aus dem undissoziierten Produkt $>C=O\cdot\cdot HCl$. Daß solche undissoziierten Anlagerungskomplexe weitverbreitet sind, ist kürzlich besonders von BRIEGLEB[2]) betont worden. Doch ist deren Existenz in verdünnter wässeriger Lösung keineswegs gesichert. Auf jeden Fall aber könnte dann das Massenwirkungsgesetz in der oben angewandten Form auch nur rein zufällig erfüllt sein.

C. Reaktionskinetische Versuche.

Einstellungsgeschwindigkeit von Gleichgewichten.

Die ersten kinetischen Versuche, die unternommen wurden, sollten zunächst allgemein orientieren über die Geschwindigkeit der Enolisierung und der Ketisierung der beiden untersuchten Stoffe Acetylaceton und Methylacetylaceton. Hierzu wurde Acetylaceton, das sich bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht befand, in Wasser gelöst und mit möglichster Geschwindigkeit (etwa nach 2 Minuten)

---

[1]) L. A. FLEXER, L. P. HAMMETT und A. DINGWALL, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2103. Siehe auch K. F. BONHOEFFER und O. REITZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 137. [2]) G. BRIEGLEB und W. LAUPPE, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 260.

nach den im vorangehenden beschriebenen Methoden durch Titration mit Bromlösung der Enolgehalt bestimmt. Dabei zeigte sich, daß sich nach dieser kurzen Zeit die Gleichgewichtskonzentration von 19·6% Enol in wässeriger Lösung schon eingestellt hatte. Durch Lösen von kaltem Acetylaceton in Wasser von 0° C gelang es aber, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung auf diese Weise soweit zu erniedrigen, daß sie mit der Titrationsmethode verfolgt werden konnte. Die in Fig. 5 aufgezeichnete Kurve (○) gibt die erhaltenen Enolprozente an.

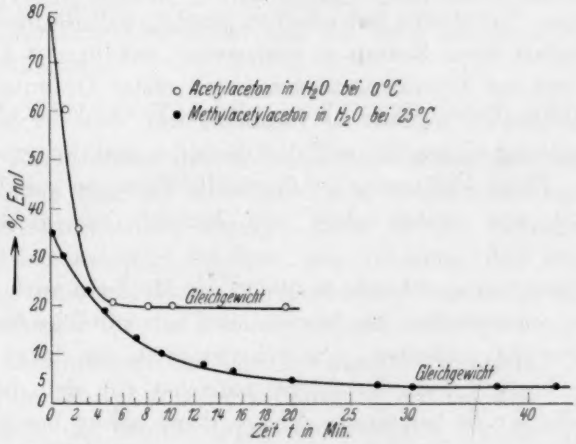


Fig. 5. Einstellungsgeschwindigkeiten der Keto-Enolgleichgewichte von Acetylaceton und Methylacetylaceton in Wasser.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung des Methylacetylacetons in wässeriger Lösung ist bereits bei 25° C bequem meßbar, wie aus der mit (●) bezeichneten Kurve der Fig. 5 hervorgeht. Es sei nochmals betont, daß es sich in beiden Fällen nur um orientierende Versuche handelt, da für exakte reaktionskinetische Versuche eine definierte Wasserstoffionenkonzentration notwendig ist. Deswegen ist eine Auswertung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten unterblieben. Die Steilheit der Kurven ist aber ein Maß für die Summe der Enolisierungs- und Ketisierungsgeschwindigkeit, da für eine Reaktion erster Ordnung die Geschwindigkeitskonstante der Gleichgewichtseinstellung gleich der Summe der Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion ist. Da andererseits Ketisierungs- und Enolisierungsgeschwindigkeitskonstanten von der

gleichen Größenordnung sind, ist jede einzelne auch von der gleichen Größenordnung wie die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung.

Messung der Enolisierungsgeschwindigkeit.

Für die Messung der Enolisierungsgeschwindigkeit steht seit den grundlegenden Versuchen von LAPWORTH[1]) noch eine geeignetere Methode zur Verfügung als die eben besprochene der Messung von Gleichgewichtseinstellungsgeschwindigkeiten. Sie ist bisher nur bei solchen Ketonen angewendet worden, bei denen eine verschwindend geringe Enolkonzentration im Gleichgewicht vorhanden ist, z. B. also beim Aceton. LAPWORTH hat nämlich gezeigt, daß die Bromierungsgeschwindigkeit eines Ketons in homogener, verdünnter Lösung unabhängig von der Bromkonzentration und erster Ordnung in bezug auf das Aceton ist, wonach zu vermuten war, daß der Bromierung eine Enolbildung vorangeht, und daß diese der reaktionsbestimmende Schritt ist. Diese Auffassung ist durch die Versuche von DAWSON[2]), PEDERSEN[3]) und insbesondere von REITZ[4]) zur Sicherheit geworden.

Es schien von vornherein möglich, die Methode auch auf solche Substanzen anzuwenden, die bereits eine beträchtliche Menge Enol im Gleichgewicht enthalten. Die Schwierigkeit, die dabei vorauszusehen war, bestand nun darin, daß zunächst von dem bereits vorhandenen Enol eine bestimmte Menge Brom sofort beschlagnahmt, und daß dabei augenblicklich Bromwasserstoff gebildet wurde, der auf die Reaktion katalytisch wirkt. Man hat nun die Wahl, entweder eine so große H^+-Ionenkonzentration vorzugeben, daß die zusätzlich gebildete Bromwasserstoffmenge praktisch keinen Einfluß ausübt, oder die Lösung zu puffern. In den folgenden Versuchen wurde der erste Weg eingeschlagen, weil über das Verhalten von Puffern in alkoholischen Lösungen noch zu wenig bekannt war.

Eine weitere Schwierigkeit, die bei dem LAPWORTHschen Verfahren auftritt, besteht darin, daß im allgemeinen mehrfach bromsubstituierte Ketone entstehen können und man etwas über das Verhältnis der verschiedenen Bromierungsgeschwindigkeiten wissen muß, um Rückschlüsse auf die Enolisierungsgeschwindigkeiten zu

---

[1]) A. LAPWORTH, J. chem. Soc. London **85** (1904) 30, 32. [2]) H. M. DAWSON, Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 640. H. M. DAWSON und A. KEY, J. chem. Soc. London **1928**, 2154. [3]) K. J. PEDERSEN, J. physic. Chem. **38** (1934) 1000. [4]) O. REITZ, loc. cit.

ziehen. Beim Acetylaceton stellten wir nun eigens zu diesem Zweck folgende Versuche an. Es wurde eine verdünnte wässerige Lösung bekannten Gehaltes an Acetylaceton hergestellt und in Portionen soviel Brom zugegeben, als dem Verhältnis von zwei Molen Br_2 auf ein Mol $CH_3COCH_2COCH_3$ entsprach; die Lösung entfärbt sich dabei nach jeder Bromzugabe immer wieder sehr schnell, aber bei einem geringeren Überschuß über die angegebene Menge von zwei Molen Brom bleibt die Gelbfärbung bei Zimmertemperatur längere Zeit (einige Stunden) erhalten. Dieselben Versuche wurden auch in alkoholischer Lösung angestellt und ergaben dasselbe Resultat, nämlich, daß die Bromierung zunächst nur bis zum Dibromketon verläuft nach der Gleichung:

$$CH_3COCH_2COCH_3 + 2\,Br_2 = CH_3COCBr_2COCH_3 + 2\,HBr.$$

Eine Enolisierung des Dibromketons nach den endständigen Methylgruppen hin, die sich durch den langsamen anschließenden weiteren Bromverbrauch anzeigt, kann in den vorliegenden Versuchen unberücksichtigt bleiben. Die Tatsache, daß eine Dibromverbindung entstehen kann, erfordert also Vorsicht im Hinblick auf die Rückschlüsse für die Enolisierungsgeschwindigkeit.

Zur Bestimmung der Bromierungsgeschwindigkeit wurde die Änderung der Extinktion der Bromlösung mit der Zeit verfolgt. Bei dem Versuch, die Bromierungsgeschwindigkeit des Acetylacetons in wässeriger Lösung zu messen — wobei natürlich das im Gleichgewicht befindliche Enol sofort bromiert wird und es nur auf das Keton ankommt —, tritt eine milchige Trübung auf, die die Durchführung dieser Versuche unmöglich machte. Die Trübung beruht wahrscheinlich auf der Schwerlöslichkeit des erwähnten Dibromketons. Daß es sich nicht um das Monobromketon handeln kann, geht vielleicht aus der Tatsache hervor, daß die Trübung bei den entsprechenden Versuchen mit Methylacetylaceton nicht auftrat. Dagegen konnten die Versuche mit Acetylaceton in alkoholischer Lösung durchgeführt werden. Die folgende Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der vier Versuche, die mit zwei Lösungen angestellt wurden. (Über die Berechnung der Konstanten siehe weiter unten.) Die Gesamtmolarität an Acetylaceton war hier 0·01. In der Tabelle sind weiterhin die im Gleichgewicht befindlichen Mengen Enol, Keton und Komplex angegeben, die sich mit $K_{Gl.}$ und $K_{Komplex}$ (vgl. S. 203) berechnen lassen. Aus der Variation der Säuremenge kann man auch die lineare Abhängigkeit

der Geschwindigkeit von der H^+-Ionenkonzentration erkennen. Die Angabe t' bedeutet die Zeit der Änderung der Extinktion um 0·1. Der Mittelwert der erhaltenen Konstante beträgt 0·248.

Tabelle 4. Versuche mit Acetylaceton.

Enolisierungsgeschwindigkeit in CH_3OH/HCl bei 25° C; $K_{Gl.} = 2{\cdot}65$, $K_{Komplex} = 0{\cdot}06$; Gesamtkonzentration 0·01 mol.

Versuch Nr.	Normal an HCl	c_0 Keton + Komplex	% Enol	% Keton + Komplex	% Komplex	t' Minuten	$k_{Enol.}$
27	0·085	0·00476	53	47	27	1·3	0·225
28	0·085					1·3	0·225
29	0·036	0·00380	62	38	14	2·1	0·270
30	0·036					2·1	0·270
							0·248

Es ist aber zu vermuten, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der hierbei gemessenen Bromierung in der Bildung des Dibromids aus dem Monobromid besteht, daß man also die Enolisierungsgeschwindigkeit des Monobromacetylacetons mißt und nicht die des Acetylacetons. Denn auf Grund der im vorigen Abschnitt erwähnten orientierenden Messungen der Einstellungsgeschwindigkeiten von Gleichgewichten sollte man eine viel größere Geschwindigkeit für die Enolisierung erwarten[1]).

Um den Schwierigkeiten, die beim Acetylaceton auftreten, aus dem Wege zu gehen, wurde das Methylacetylaceton untersucht, das dem Acetylaceton gegenüber zwei wesentliche Vorteile bietet, nämlich erstens, daß es nur ein Monobromketon bilden kann, und zweitens, daß es langsamer reagiert. Daher wurden die quantitativen Messungen mit Methylacetylaceton durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche in leichtem und schwerem Wasser und Methylalkohol sind in Tabelle 5 und 6 zusammengestellt und bedürfen wohl keiner weiteren Erklärung. t' bedeutet wieder die Zeit der Extinktionsänderung um 10%. Die Anfangskonzentrationen als Einwaage (Spalte 2) und als Molarität (Spalte 3) sind um die sofort ausscheidende Menge Enol in Spalte 4 korrigiert. Am Ende der Tabellen sind die Enolisierungsgeschwindigkeit als $k_{H^+, \text{Enolisierung}}$ $\text{mol}^{-1}\,\text{l}\,\text{min}^{-1}$ und die Ketisierungsgeschwindigkeit $k_K = k_E/K_{Gl.}$ angegeben.

[1]) Vgl. den Wert von $k_{Enol., CH_3OH}$ bei Methylacetylaceton in Tabelle 6.

Tabelle 5. Enolisierungsgeschwindigkeit von Methylacetylaceton (*H, D*) in H_2O/HCl und D_2O/DCl bei 25° C, Normalität an Säure = 0·1 norm. $K_{Gl.} = c_E/c_K$ für $H_2O = 0{\cdot}0375$, für $D_2O = 0{\cdot}0257$. Versuch Nr. 39 und 40: 4 bis 5 Stunden, Nr. 41: 14 Stunden und Nr. 42: 18 Stunden Austausch.

Versuch Nr. Lösungsmittel	Einwaage (auf 1 cm³)	Molarität Mol/l	Reduziert (— 3·6 bzw. 2·6% Enol)	Zeit t' in Min. für 10% δE[1])	$k_{H^+\,Enol.}$ $mol^{-1}\,l\,min^{-1}$ (25° C)	$k_K = \frac{k_E}{K_{Gl.}}$
35 H_2O	0·1 mol	0·100	0·0964	23·0	0·0470	1·25
36 H_2O	Lösung	0·100	0·0964	24·0	0·045	1·20
37 H_2O	7·2 mg	0·063	0·061	39·5	0·0435	1·16
38 H_2O	9·3 mg	0·0815	0·079	27·0	0·0488	1·30
39 D_2O	9·5 mg	0·0835	0·0815	47·5	0·0270	1·05
40 D_2O	9·1 mg	0·080	0·0780	62·1	0·0215	0·84
41 D_2O	11·4 mg	0·100	0·0995	40·1	0·0267	1·04
42 D_2O	10·3 mg	0·0905	0·088	54·2	0·022	0·86

Mittelwerte der Enolisierungs- und Ketisierungsgeschwindigkeiten:

$\bar{k}_{E_{H_2O}} = 4{\cdot}61 \cdot 10^{-2}$ $\quad$ $\bar{k}_{E_{D_2O}} = 2{\cdot}44 \cdot 10^{-2}$

$\bar{k}_{K_{H_2O}} = 1{\cdot}23$ $\quad$ $\bar{k}_{K_{D_2O}} = 0{\cdot}95$

$\bar{k}_{E_{D_2O}}/\bar{k}_{E_{H_2O}} = 0{\cdot}53$ $\quad$ $\bar{k}_{K_{D_2O}}/\bar{k}_{K_{H_2O}} = 0{\cdot}77$

Tabelle 6. Enolisierungsgeschwindigkeit von Methylacetylaceton (*H, D*) in CH_3OH/HCl und CH_3OD/DCl bei 25° C, Normalität an Säure = 0·1 norm. $K_{Gl.,\,CH_3OH} = c_E/c_K = 0{\cdot}54$; $K_{Gl.,\,CH_3OD} = 0{\cdot}41$.

Nr. 43 bis 47 CH_3OH Schering & Kahlbaum „reinst". Nr. 48 bis 54 CH_3OH und CH_3OD „Norsk-Hydro", nach der Vorschrift S. 197 getrocknet.

Versuch Nr. Lösungsmittel	Einwaage (auf 1 cm³)	Molarität Mol/l	Reduziert (Keton + Komplex) — 20% Enol	Zeit t' in Min. für 10% δE[1])	$k_{H^+\,Enol.}$ $mol^{-1}\,l\,min^{-1}$ (25° C)	$k_K = \frac{k_E}{K_{Gl.}}$
43 CH_3OH	10·5 mg	0·092	0·073	13·0	0·235	0·435
44 CH_3OH	11·5 mg	0·101	0·081	11·0	0·225	0·417
45 CH_3OH	15·8 mg	0·138	0·110	7·3	0·250	0·464
46 CH_3OH	15·2 mg	0·133	0·106	6·9	0·274	0·508
47 CH_3OH	8·7 mg	0·073	0·0585	11·5	0·298	0·550
48 CH_3OH	14·2 mg	0·125	0·100	9·0	0·235	0·435
49 CH_3OH	14·8 mg	0·130	0·104	8·5	0·240	0·445
50 CH_3OH	15·1 mg	0·132	0·106	8·0	0·235	0·435
51 CH_3OD	17·1 mg	0·150	0·120	12·5	0·134	0·326
52 CH_3OD	15·6 mg	0·137	0·109	10·0	0·181	0·440
53 CH_3OD	15·6 mg	0·137	0·109	12·8	0·145	0·354
54 CH_3OD	15·7 mg	0·138	0·110	12·5	0·146	0·356

$\bar{k}_{E_{CH_3OH}} = 0{\cdot}249$ $\quad$ $\bar{k}_{E_{CH_3OD}} = 0{\cdot}152$

$\bar{k}_{K_{CH_3OH}} = 0{\cdot}461$ $\quad$ $\bar{k}_{K_{CH_3OD}} = 0{\cdot}366$

$\bar{k}_{E_{CH_3OD}}/\bar{k}_{E_{CH_3OH}} = 0{\cdot}61$ $\quad$ $\bar{k}_{K_{CH_3OD}}/\bar{k}_{K_{CH_3OH}} = 0{\cdot}79$

[1]) δE = Änderung der Extinktion um 0·1.

Meßmethodik.

Bezüglich der Messung der Bromierungsgeschwindigkeiten aus der Änderung der Bromextinktion sei auf die Arbeit von O. REITZ verwiesen[1]). Die dekadischen Extinktionskoeffizienten[2])[3]) ε sind für Brom in

H_2O: $\lambda = 5461$ Å, $\varepsilon = 9{\cdot}04$; $\lambda = 4359$ Å, $\varepsilon = 118$

CH_3OH: $\lambda = 5461$ Å, $\varepsilon = 4{\cdot}7$; $\lambda = 4359$ Å, $\varepsilon = 116$.

In den Tabellen ist die Zeit t' angegeben, in der sich die Extinktion um 0·1 geändert hat, extrapoliert aus der Tangente, die die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion darstellt. Fig. 6 und Tabelle 7

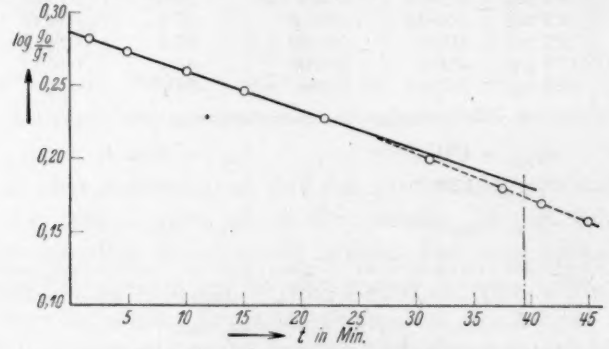


Fig. 6. Einzelversuch Nr. 37.

[1]) O. REITZ, loc. cit. [2]) Ausgedrückt in $cm^{-1}\,l\,mol^{-1}$. [3]) Über die Extinktion von Brom in alkoholischer Lösung bei den Wellenlängen $\lambda = 5461$ Å und $\lambda = 4359$ Å lagen bisher in der Literatur keine Angaben vor. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten ε geschah mit der gleichen Meßapparatur. Nur wurde an Stelle der Mikroküvette eine größere Küvette benutzt, die genau 20 mm Schichtdicke hatte. Die Berechnung erfolgt nach der bekannten LAMBERT-BEER-schen Formel

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd}.$$

Ein Maß für die Intensität I_0 ist hier der Galvanometerausschlag g_0, wenn die Küvette mit reinem Lösungsmittel, also in diesem Falle mit CH_3OH gefüllt ist, für I_1 der Galvanometerausschlag g_1, wenn die Lösung Brom enthält. Die Schichtdicke d ist in den Versuchen konstant = 20 mm und die Bestimmung der analytischen Konzentration an Brom geschah durch Titration von Proben der Lösung mit arseniger Säure. Alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt. Die angegebenen Werte von ε für die beiden Linien 5461 Å und 4359 Å ergeben sich aus Mittelwerten von je drei Versuchsreihen mit verschiedenen Bromkonzentrationen. Vergleichende Messungen der Extinktion von Brom in Wasser, um die angegebene Methode zu kontrollieren, führten zu guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten (J. PLOTNIKOW, Z. physik. Chem. **79** (1912) 362). Gefunden wurde für Wasser $\varepsilon = 9{\cdot}02$ ($\lambda = 5461$ Å) und $\varepsilon = 119$ ($\lambda = 4359$ Å).

sollen den Versuch Nr. 37 als Beispiel erläutern. k_{H^+} ist durch den Ausdruck:

$$k_{H^+,\,\text{Enol.}} = \frac{0{\cdot}1}{[H^+] \cdot \varepsilon \cdot d \cdot c_{(\text{Keton}+\text{Komplex})} \cdot t'}$$

gegeben. Als Ausgangskonzentration c wurde die gesamte verfügbare Menge der Substanz vermindert um den Enolgehalt (der ja sofort bromiert wird), also Keton + Komplex in Rechnung gesetzt.

Tabelle 7. Versuchsprotokoll zu Versuch Nr. 37.

Bromierung von Methylacetylaceton in H_2O bei Gegenwart von H_3O^+-Ionen, 0·10 norm., Gesamtmolarität an Methylacetylaceton 0·063 mol., reduzierte Molarität (Keton + Komplex) 0·061 mol., $T = 25{\cdot}0 \pm 0{\cdot}03°$ C, t' (Zeit der Extinktionsänderung um 0·1) = 39·5 Minuten.

Zeit in Minuten	Galvanometerausschläge: g_0 ohne Absorption	Galvanometerausschläge: g_1 mit Absorption	log g_0/g_1
3	576	302	0·280
5	576	307	0·273
10	575	318	0·257
15	574	327	0·244
22	573	346	0·223
31	573	367	0·1935
37	574	380	0·179
41	571	388	0·168
45	572	397	0·159

$$k_{H^+} = \frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}1 \cdot 9{\cdot}04 \cdot 1{\cdot}06 \cdot 0{\cdot}061 \cdot 39{\cdot}5} = 4{\cdot}35 \cdot 10^{-2}\,\text{l mol}^{-1}\,\text{min}^{-1}.$$

Diskussion der Versuchsergebnisse vom reaktionskinetischen Standpunkt.

Neben den mitgeteilten kinetischen Messungen sind auch die im Teil B aufgeführten Gleichgewichtsbestimmungen im Zusammenhang mit älteren Messungen von REITZ[1]) über die erhöhte Enolisierungsgeschwindigkeit des Acetons in schwerem Wasser von Interesse. Von dem Ablauf der Enolisierung kann man annehmen, daß sich zunächst ein Wasserstoffion (Proton oder Deuteron) an das Keton anlagert, wobei die Konzentration des gebildeten Komplexes im Gleichgewicht durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt ist. Es ließ sich aus modellmäßigen Vorstellungen glaubhaft machen[2]), daß sich ein solches Gleichgewicht tatsächlich einstellt. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit in schwerem Wasser ist nach BONHOEFFER und REITZ durch die größere Konzentration des Komplexes $[CH_3CODCH_3]^+$

[1]) O. REITZ, loc. cit. [2]) K. F. BONHOEFFER und O. REITZ, loc. cit.

verglichen mit $[CH_3COHCH_3]^+$ zu erklären. Es gelang dagegen nicht, eine entsprechende, präzise Vorstellung für die Ketisierung zu gewinnen, so daß es als offen angesehen werden mußte, ob sich auch bei der säurekatalysierten Ketisierung ein entsprechendes Vorgleichgewicht ausbilden würde oder nicht. Versuche von REITZ, welche gezeigt hatten, daß die säurekatalysierte Einbaugeschwindigkeit von Deuterium gleich der Enolisierungsgeschwindigkeit ist, konnten die Vermutung entstehen lassen, daß bei der Ketisierung kein solches Vorgleichgewicht entstehen würde. Denn es war naheliegend, anzunehmen, daß durch ein Vorgleichgewicht bei der Ketisierung nach dem Schema:

$$D^+ + H_2C=\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3 \rightleftarrows \left[H_2C=\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle D}{\overset{\displaystyle |}{C}}}-CH_3\right]^+$$

die Wasserstoffatome der Methylengruppe erst durch Deuterium ersetzt werden, bevor die Rückbildung zum Enol eintritt, was aber nach den REITZschen Versuchen nicht der Fall sein kann, da sonst der Einbau dreimal so schnell wie die Enolisierung erfolgen müßte.

Auch das hier am Methylacetylaceton gewonnene Ergebnis, daß die Ketisierungsgeschwindigkeit in D_2O langsamer ist als die in H_2O, läßt sich am einfachsten ohne Annahme eines Vorgleichgewichtes verstehen. Bei der Messung sowohl des Keto-Enolgleichgewichtes wie der Enolisierungsgeschwindigkeit des Methylacetylacetons wurde, um saubere Versuchsbedingungen zu erhalten, leichte Substanz in leichtem Lösungsmittel mit der schweren im schweren Lösungsmittel verglichen. Für $k_{D,D^+}/k_{H,H^+}$, wobei k_{D,D^+} die Enolisierungsgeschwindigkeitskonstante des ausgetauschten schweren Ketons in D_2O/DCl und k_{H,H^+} die des leichten Ketons in H_2O/HCl bedeuten sollen, ergibt sich im Falle des Acetons[1]) 0·27, im hier vorliegenden Falle des Methylacetylacetons 0·53.

Bei der Ketisierung vergleicht man entsprechend $RCOD=CDR'$ in D_2O mit $RCOH=CHR'$ in H_2O. Würde sich nun bei der Ketisierung ein Anlagerungsgleichgewicht einstellen, so könnte man in D_2O eine Geschwindigkeitserhöhung erwarten. Sieht man aber die Anlagerung des Protons bzw. Deuterons aus dem H_3O^+- bzw. D_3O^+-Ion als geschwindigkeitsbestimmend an, so wird die in Wirklichkeit beobachtete Geschwindigkeitserniedrigung leicht verständlich, da das

[1]) O. REITZ, loc. cit. S. 131.

Deuteron aus dem D_3O^+ schwerer loszulösen ist als das Proton aus dem H_3O^+. Die Ketisierung läßt sich dann mit der Mutarotation[1]) und der durch Wasserstoffionen katalysierten Austauschreaktion beim Resorcin[2]) vergleichen, bei denen die beobachteten Geschwindigkeitsabnahmen in D_2O von ähnlicher Größe und ganz entsprechend zu deuten sind.

Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer danke ich für Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Den Herren Dr. Th. Förster, Dr. K. H. Geib und insbesondere Dr. O. Reitz danke ich für ihre Unterstützung in vielen Fragen.

[1]) E. A. Moelwyn-Hughes, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 272.
[2]) K. H. Geib, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 211.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Dampfdruckmessung vom Propan.

Von

P. Harteck und R. Edse.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 38.)

1. Es wurde die Dampfdruckkurve des Propans aufgenommen. Die Temperaturmessung erfolgte mit STOCKschen Tensionsthermometern, die Substanzen enthielten, deren Sättigungsdrucke von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gemessen worden waren, wodurch direkter Anschluß an die Temperaturskala der P.T.R. erreicht wurde.

2. Der Siedepunkt des Propans wurde zu $K_p = -41{\cdot}14 \pm 0{\cdot}01°$ C bestimmt.

3. Die nicht korrigierte Verdampfungswärme bei $-48°$ C und $-100°$ C wurde aus der Dampfdruckkurve ermittelt:

$$\lambda_{-48} = 4704 \pm 7 \text{ cal.} \qquad \lambda_{-100} = 5060 \pm 10 \text{ cal.}$$

Beim Ausführen von Versuchen mit Propan bestimmten wir die Reinheit desselben durch Messung seiner Dampfspannung. Da unsere Werte von denen der Literatur[1]) stark abwichen, und eine durchlaufende Dampfdruckkurve bisher nicht angegeben worden ist, führten wir eine genaue Bestimmung derselben aus.

Das Propan wurde einer Bombe der I.G. — Leuna-Propan — entnommen. Die Verunreinigungen bestehen in der Hauptsache aus: Äthan, Butan, Kohlensäure und Propylen. Die Kohlensäure wurde mit Kalilauge herausgewaschen und das Propylen in einem Nickel-Kontaktofen bei 130° bis 140° C zu Propan hydriert. Bevor das Gas mit flüssiger Luft kondensiert wurde, ließen wir es noch durch zwei Waschflaschen mit Brom strömen, um ganz sicher die letzten Spuren Propylen zu entfernen. Mitgerissenes Brom wurde durch Kalilauge und Feuchtigkeitsreste durch konz. Schwefelsäure absorbiert. Das so vorgereinigte Propan wurde dann mehrmals im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Schließlich reinigten wir das Gas noch durch fraktionierte Desorption an Aktivkohle, wobei eine zweite Desorption im allgemeinen keine Änderung des Dampfdruckes mehr ergab, da die fraktionierte Destillation schon fast reines Propan geliefert hatte.

Der Vorteil der Desorption gegenüber der fraktionierten Destillation trat besonders bei der Reinigung bzw. Trennung kleiner Gas-

[1]) G. A. BURRELL und J. W. ROBERTSON, J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 2188. A. HAINLEN, Liebigs Ann. Chem. **282** (1914) 229.

mengen hervor. Größere Mengen lassen sich einfacher durch Destillation reinigen, besonders dann, wenn man einen größeren Vor- und Nachlauf verwerfen kann. Bei der Reinigung durch Desorption hatte folgende einfache Versuchsanordnung sich als zweckmäßig erwiesen (siehe Fig. 1). Das U-Rohr enthält 2 g Aktivkohle, die es von *a* bis *b* füllen. Nach Angaben von K. PETERS[1]) lassen sich daran am besten 100 cm³ Gas adsorbieren. Durch Hahn *1* strömt das Propan auf die mit flüssiger Luft gekühlte Kohle. Nach $^1/_2$ Stunde wurde das U-Rohr in ein langes Dewargefäß gebracht, das nur wenig flüssige Luft enthielt. Wir erhielten auf diese Weise ein Temperaturgefälle in dem Kohlegefäß, das wir beliebig einstellen konnten. Abgepumpt wurde durch Hahn *2*, so daß das Gas immer vom kältesten Teil desorbierte. Die Desorption erfolgte nach K. PETERS[1]) mit merklicher Geschwindigkeit bei $-20°$ C. Vorher wurden die letzten Reste der leichter desorbierbaren Anteile (Äthan und Wasserstoff) bei $-80°$ bis $-60°$ C desorbiert.

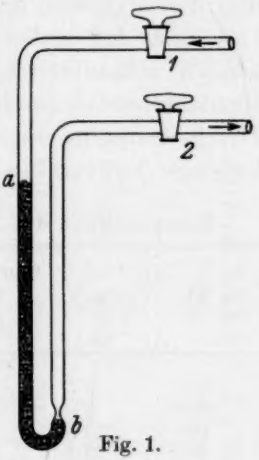


Fig. 1.

Um vollständig sicher zu gehen, daß wir äußerst reines Propan in Händen hatten, stellten wir zum Vergleich Propan auf chemischem Wege[2]) her, indem wir Propylcyanid auf metallisches Natrium einwirken ließen und als Verunreinigungen Wasserstoff, Propylcyanid und Hexan, also abgesehen vom Wasserstoff andere wie beim Leuna-Propan erhielten. Durch einmalige Fraktionierung und Desorption wurden diese völlig entfernt. Beide Gase zeigten denselben Sättigungsdruck. Zur Messung der Dampfdrucke brachten wir das Propan in ein STOCKsches Tensionsthermometer[3]) und beachteten die üblichen Vorsichtsmaßregeln. Die Temperatur wurde mit ganz gleich gebauten Thermometern bestimmt, die als Füllgas Ammoniak, Kohlensäure oder Salzsäure enthielten, je nachdem in welchem Temperaturbereiche die Messungen ausgeführt wurden. Unsere Messungen wurden

[1]) K. PETERS, Z. angew. Ch. **50** (1937) 40 (Beiheft Nr. 25). [2]) A. KLEMENC, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. [3]) A. STOCK und C. NIELSEN, Chem. Ber. **39** (1906) 2066. F. HENNING und A. STOCK, Z. Physik **4** (1921) 226. A. STOCK, Z. Elektrochem. **29** (1923) 354.

somit direkt an die Temperaturskala der Phys.-techn. Reichsanstalt angeschlossen. Die Ablesung am Quecksilbermanometer erfolgte mit einer mm-Skala, die auf Spiegelglas eingeritzt war, so daß die $^1/_{10}$ mm noch einigermaßen sicher geschätzt werden konnten. Die beiden Thermometerenden tauchten in eine Bohrung eines massiven Aluminiumblockes, mit dem sie in ein Kältebad gebracht wurden. Die Temperatur stieg etwa in 30 Minuten um 1° C, so daß sich das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit sicher einstellen konnte und die Änderung des Druckes während einer Ablesung Null war. Um auch bei sinkenden Temperaturen Messungen ausführen zu können, schraubten wir an das untere Ende des Aluminiumblockes einen dünnen Aluminiumstab, der eben über der flüssigen Luft endigte. Durch Änderung des Abstandes von der flüssigen Luft konnte jede beliebige Temperatur eingestellt werden.

Dampfdrucke des Propans in mm *Hg* von Zimmertemperatur.

$t°$ C	Gemessen mit: *HCl*-Thermometer	Gemessen mit: CO_2-Thermometer	Gemessen mit: NH_3-Thermometer	Ausgeglichene Werte	Δp	$t°$ C
−110	9·1			9·0	0·9	−110
−109	9·9			9·9	1·0	−109
−108	10·9			10·9	1·1	−108
−107	12·0			12·0	1·1	−107
−106	13·1			13·1	1·2	−106
−105	14·3			14·3	1·3	−105
−104	15·7			15·6	1·5	−104
−103	17·2			17·1	1·6	−103
−102	18·7	18·7		18·7	1·7	−102
−101	20·4	20·4		20·4	1·8	−101
−100	22·2	22·2		22·2	1·9	−100
− 99	24·1	24·1		24·1	2·1	− 99
− 98	26·3	26·3		26·2	2·3	− 98
− 97	28·6	28·5		28·5	2·4	− 97
− 96	31·0	31·0		30·9	2·5	− 96
− 95	33·4	33·4		33·4	2·7	− 95
− 94		36·1		36·1	2·9	− 94
− 93		39·0		39·0	3·0	− 93
− 92		42·0		42·0	3·2	− 92
− 91		45·2		45·2	3·5	− 91
− 90		48·7		48·7	3·8	− 90
− 89		52·6		52·5	4·0	− 89
− 88		56·7		56·5	4·3	− 88
− 87		61·1		60·8	4·5	− 87
− 86		65·5		65·3	4·8	− 86

Dampfdrucke des Propans (Fortsetzung).

$t°$ C	Gemessen mit: HCl- Thermometer	CO_2- Thermometer	NH_3- Thermometer	Ausgeglichene Werte	Δp	$t°$ C
— 85		70·2		70·1	5·2	— 85
— 84		75·4		75·3	5·5	— 84
— 83		81·0		80·8	5·8	— 83
— 82		86·8		86·6	6·1	— 82
— 81		92·8		92·7	6·4	— 81
— 80		99·1		99·1	6·6	— 80
— 79				105·8	7·0	— 79
— 78				112·8	7·3	— 78
— 77				120·1	7·6	— 77
— 76			127·5	127·7	7·9	— 76
— 75			135·6	135·6	8·4	— 75
— 74			143·9	144·0	8·9	— 74
— 73			153·1	152·9	9·5	— 73
— 72			162·7	162·4	10·0	— 72
— 71			172·8	172·4	10·6	— 71
— 70			183·3	183·0	11·1	— 70
— 69			194·5	194·1	11·6	— 69
— 68			206·1	205·7	12·2	— 68
— 67			217·9	217·9	12·7	— 67
— 66			230·7	230·6	13·2	— 66
— 65			244·3	243·8	13·7	— 65
— 64			258·0	257·5	14·4	— 64
— 63			272·3	271·9	15·1	— 63
— 62			287·5	287·0	15·9	— 62
— 61			303·0	302·9	16·6	— 61
— 60			319·4	319·5	17·3	— 60
— 59			336·7	336·8	18·1	— 59
— 58			354·8	354·9	18·9	— 58
— 57			373·8	373·8	19·7	— 57
— 56			393·7	393·5	20·6	— 56
— 55			414·3	414·1	21·5	— 55
— 54			435·6	435·6	22·3	— 54
— 53			457·6	457·9	23·1	— 53
— 52			480·7	481·0	23·9	— 52
— 51			504·6	504·9	24·7	— 51
— 50			529·1	529·6	25·6	— 50
— 49			555·4	555·2	26·5	— 49
— 48			581·4	581·7	27·4	— 48
— 47			609·1	609·1	28·4	— 47
— 46			637·8	637·5	29·5	— 46
— 45			667·1	667·0	30·8	— 45
— 44			698·0	697·8	32·3	— 44
— 43			730·1	730·1	33·8	— 43
— 42			764·0	763·9	35·3	— 42
— 41			799·5	799·2		— 41

In der Tabelle sind in Spalte 5 ausgeglichene Sättigungsdrucke angegeben, die so gewonnen wurden, daß die Werte für dp/dT bzw. d^2p/dT^2 mit steigender Temperatur eine möglichst gleichmäßige Zunahme zeigten. Im allgemeinen sind die Differenzen zwischen gemessenen und ausgeglichenen Werten nicht größer als 0·3 mm und liegen gerade an der Grenze der Meßgenauigkeit. Die größten Abweichungen liegen bei Temperaturen über $-65°$ C und betragen 0·5 mm, was einer Temperaturunsicherheit von weniger als 0·04° C entspricht. Diese verhältnismäßig großen Differenzen sind dadurch bedingt, daß das Propan nur langsam die gewünschte Temperatur annimmt, was wahrscheinlich auf eine schlechte Wärmeleitfähigkeit des flüssigen Propans zurückzuführen ist.

Durch Messen der Temperatur, die das Propan bei einem Sättigungsdruck von 760 mm hat, wurde der Siedepunkt bestimmt. Als Mittel aus sechs Messungen ergab sich ein Wert von

$$K_p = -41{\cdot}14 \pm 0{\cdot}01° \text{ C}.$$

Mit der vereinfachten Dampfdruckgleichung

$$\log p_1 - \log p_2 = -\frac{\lambda}{4{\cdot}57}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

wurden die mittleren Verdampfungswärmen des Propans für $-48°$ C und $-100°$ C berechnet, ohne die Abweichung des Propans vom idealen Gasgesetz zu berücksichtigen.

$$t = -48° \text{ C} \quad \lambda = 4704 \pm 7 \text{ cal}$$
$$t = -100° \text{ C} \quad \lambda = 5060 \pm 10 \text{ cal}.$$

Das Propan ist in dem untersuchten Bereiche immer flüssig (der Schmelzpunkt liegt bei $-189{\cdot}9°$ C), so daß es sich gut als Füllsubstanz für ein Tensionsthermometer eignet, wobei als besonderer Vorteil zu erwähnen ist, daß es ein größeres Gebiet (70 Grade) als irgendeine andere Thermometersubstanz der Dampfdruckthermometer überdeckt.

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „VAN 'T HOFF-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „VAN 'T HOFF-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekanntgemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß diese Untersuchungen mit Unterstützung der „VAN 'T HOFF-Stiftung" ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1939 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holländische Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het VAN 'T HOFF-Fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1938 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein. Anfragen für Lebensunterhalt oder für die Bezahlung von etwaigen Mitarbeitern können nicht berücksichtigt werden.

Die Kommission der „VAN 'T HOFF-Stiftung"

F. M. JAEGER, Vorsitzender.

J. P. WIBAUT, Schriftführer.

Bücherschau.

H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen. 2. Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1937. 411 S. 49 Abb. im Text. Geb. 19.— RM.

Dieses bereits in wenigen Jahren in 3000 Exemplaren erschienene Buch mußte, dank seiner Bedeutung, in einer Neuauflage erscheinen. Diese Zahl allein spricht für dessen Wert für den praktisch arbeitenden Chemiker auf analytisch-quantitativem Gebiete um so mehr, als bereits ein vielfaches der genannten Zahl in Übersetzung im Auslande verbreitet ist (siehe Vorwort der Verfasser).

In klarer leichtfaßlicher Darstellung der ersten Handgriffe und Beschreibung der erforderlichen Geräte, durch zahlreiche Abbildungen unterstützt, wird der Studierende in das Gebiet der quantitativen Analyse eingeführt (S. 1 bis 50). Dem Mahnruf an den Unterrichtenden (S. 42): bei der Beurteilung der Resultate des Praktikanten: „Jegliche Pedanterie usw., die die Lust und Liebe zur Sache nimmt", zu vermeiden, schließt sich der Referent voll und ganz an.

Zu dem nachfolgenden Abschnitt (S. 50 bis 100) „Gravimetrische Einzelbestimmungen" mit theoretischen knappgefaßten Erläuterungen ist als begrüßenswert zu erwähnen die Einbeziehung weiterer organischer Reagenzien (Antranilsäure, Benzidin, Dicyandiamidin, Nitron, Pyridin) zur Bestimmung und Trennung von Elementen. Ihre Anwendungsfähigkeit zur Trennung findet allerdings bei weitem nicht die genügende Berücksichtigung. So glaubt z. B. der Leser, daß Kobalt (S. 102) allein als Pyridin—Rhodan-Komplex in Gegenwart anderer Metalle gefällt und getrennt werden kann. Erst in Kapitel IX Nr. 9c (S. 359) ersieht man, daß dies nur aus seinen reinen Lösungen möglich ist.

Die Abscheidung des Kobalts in Gegenwart von Fremdmetallen mit α-Nitroso-β-Naphthol, wobei der Komplex zur Wägung gelangt, ist in der Neuauflage leider nicht berücksichtigt worden.

Der Abschnitt „Maßanalytische Bestimmungen" bringt, neben kurzem aber ausgezeichnet klar gehaltenem theoretischen Teil und der Handhabung der Meßgeräte, den Text der früheren Auflage. Neuzeitliche Verfahren der Einstellung der Maßlösungen (z. B. Jodcyanometrie), Adsorptions- und Redoxindikatoren und deren Verwendung werden nicht berücksichtigt.

Kapitel III bis X enthalten neben einfachen für den Hochschulunterricht geeigneten Trennungsvorschriften, eine ausführliche, bis in die geringsten Einzelheiten gehende Schilderung der Untersuchung von Naturprodukten (Mineralien, Erze, Steinkohle, Silicate) sowie technischen Erzeugnissen (Düngemittel, Eisensorten, Legierungen, Hüttenprodukte, Zement, Glassorten). (Der auf S. 294 beschriebene Aufschluß von Schwefelkies: 0·5 g mit einem Gemisch von 7·5 cm^3 Salpetersäure und 2·5 cm^3 „konz." Salzsäure, dürfte wohl mit 2·5 cm^3 rauch. Salzsäure, nach Erfahrungen des Unterzeichneten und Originalvorschrift schneller zum Ziele führen.)

Das Buch ist in gleicher Weise als Lehrbuch für den Unterricht, als auch insbesondere für den praktisch analytisch arbeitenden Chemiker als Nachschlagewerk vorzüglich geeignet. *R. Berg.*

A. Mittasch, Katalyse und Determinismus. Ein Beitrag zur Philosophie der Chemie. Berlin: J. Springer. 1938. X+203 Seiten.

Diese wichtige Schrift ist so reich an Inhalt, daß der Berichterstatter nur, was ihm besonders bedeutsam erscheint, hier nennen kann.

Eine Analyse der Kausalitätsbegriffe und eine Klassifikation der Kausalitätsformen bilden den Anfang; die Unterscheidung von „Erhaltungs"- und „Anstoß"-Kausalität ist hier wichtig. Beide Formen haben ihre Grundlage in der unmittelbar erlebten Willenshandlung. Mit Recht wird betont, daß der Begriff der Kausalität zwar aus dem Intellekt stammt, seine Anwendung aber durch die Erfahrungsdaten „herausgefordert" wird. Was als Ursache engeren Sinnes und was als „Bedingung" bezeichnet wird, hängt zum Teil vom Standpunkt ab. — Hauptkennzeichen der Katalyse ist ihre Unabhängigkeit von „bestimmten und einfachen stöchiometrischen Verhältnissen". Nach einer geschichtlichen Übersicht werden Katalyse und Autokatalyse eingehend zergliedert. Jeder chemische Vorgang „ist ein Drama aus vielen Akten und Szenen". Ein ursächlicher Faktor bleibt der Katalysator, auch wenn er (nach Ostwald) nur beschleunigt. Der Verfasser vertritt die Lehre von den Zwischenreaktionen.

Der Verfasser wendet sich in Sonderheit den zwischen Katalyse und organischem Leben bestehenden Beziehungen zu. Schon rein katalytisch können gewisse Formen entstehen (Leduc). Auch tritt schon anorganisch, z. B. im Atom, der Begriff der Ganzheit auf, die als „Ordnung im Hier-So-Jetzt" definiert wird; aber Ganzheit „im wahren und vollen Sinne" gibt es nur im Biologischen. Das wahre Wesen, die „Innerung", bleibt hier unverstanden; Chemismus allein genügt jedenfalls nicht, wenn auch der Satz von der Vermehrung der Entropie gültig bleibt, also keine „Ektropie" besteht. Der Tod ist eine Folge der Beschränkung der Autokatalyse (wobei freilich zu erwägen wäre, daß die Reihe der Fortpflanzungszellen in der Kette der Generationen nicht „stirbt" — Ref.).

Begriffe wie „Entelechie", „Psychoid" usw. sind als biologische Fiktionen berechtigt und „herausgefordert" (siehe oben); die Bedeutung der Gene darf nicht überschätzt werden. Jene Begriffe verletzen den Determinismus ebensowenig, wie nach Ansicht des Verfassers die moderne Physik ihn verletzt.

Biologie ist also autonom; sie muß „anthropistisch-telistisch" betrieben werden; und es gibt auch „psychische Kausalismen". Vitalistische Biologie geht in Metaphysik über; auf keinen Fall läßt sie sich „ihre Begriffe vorschreiben".

Wenn also auch der Verfasser der meist als „Vitalismus" bezeichneten Lehre ihr Recht zugesteht, so geht er doch nicht auf die Begründung dieser Lehre ein, die sich bekanntlich auf der Analogie besonderer biologischer, zumal embryologischer, Sachverhalte aufbaut. Er kennt und verwendet zwar den vom Ref. eingeführten Begriff der „Insertion", nimmt aber auf die biologische Kardinalfrage „Ist eine gegebene materielle Struktur als Grundlage der in Rede stehenden Vorgänge denkbar?" und auf ihre negative Beantwortung angesichts des „harmonisch-äquipotentiellen Systems" keinen näheren Bezug.

Einmal allerdings, an einer sehr wichtigen Stelle (S. 115), wird jene Kardinalfrage klar gesehen: „Bei anorganischen Gebilden kann man sich noch einigermaßen vorstellen, daß die Ordnung am Stoff haftet, d. h. daß beim Zusammenkommen von Teilchen vermöge der eigenen inneren Fähigkeiten sich das Gebilde

gewissermaßen von selbst aufbaut". Bei den Organismen sei das nicht möglich, insbesondere deshalb, „weil jedes Stoffteilchen beim Leben im Grunde nur zu Gaste ist".

Wenn der Verfasser sich am Ende des Buches gegen die seines Erachtens zu weite Verwendung des Wortes „Mechanismus" wendet, so ist das wohl nur eine Wortfrage. Sachlich lehnt er das ab, was Ref. und viele andere heute als „Mechanismus" (im weitesten Sinne) bezeichnen, d. h. die Lehre, daß das biologische Einzelgeschehen auf Grundlage einer gegebenen maschinellen materiellen Struktur chemisch-physikalisch verständlich sei. Wir freuen uns dieser Übereinstimmung mit dem ebenso kenntnisreichen wie scharfsinnigen Verfasser.

Hans Driesch.

H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1937. VIII, 350 S. 43 Abb. und 35 Tabellen im Text. Geh. 20.— RM., geb. 22.— RM.

Seitdem sich vor nunmehr einem Jahrzehnt gezeigt hat, daß die Quantenmechanik imstande ist, das Zustandekommen der chemischen Bindung zu erklären, ist eine große Menge von Arbeiten hierüber erschienen. Abgesehen von einigen Handbuchartikeln ist jedoch das vorliegende Buch die erste zusammenfassende Darstellung des ganzen Problemkreises. Anschließend an die allgemeine Theorie wird zunächst die theoretisch exakte Behandlungsweise an den Fällen gezeigt, in denen sie praktisch durchführbar ist (H_2^+, H_2, HeH^+ usw.). Obwohl die meisten dieser Moleküle für den Chemiker weniger interessant sind, ist ihre Behandlung doch wertvoll, weil sich hier die Richtigkeit der exakt durchgeführten Methode an der ausgezeichneten Übereinstimmung mit der Erfahrung am augenfälligsten offenbart. Praktisch wichtiger sind die halbempirischen Verfahren zur Behandlung komplizierterer Moleküle (d. h. Moleküle mit einer größeren Anzahl von Elektronen). Die vom Verfasser hier angewandten Methoden sind allerdings nicht überall die einfachsten und übersichtlichsten, die in der Literatur vorliegen, so daß der Leser möglicherweise unnötig davor zurückschreckt. Jedoch stellt das Buch für denjenigen, dem die Methoden nicht ganz fremd sind, ein nützliches Hilfsmittel dar.

Th. Förster.

C. Schäfer, Einführung in die theoretische Physik. In drei Bänden. III. Band. 2. Teil. Quantentheorie. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1937. VII, 510 S. 88 Figuren im Text. Geh. 26.— RM., geb. 28.— RM.

Der nunmehr erschienene Teilband stellt den vierten und letzten des Gesamtwerkes dar. Beim Vergleich mit anderen Darstellungen der Quantenmechanik, von denen in letzter Zeit ja mehr als genug erschienen sind, bemerkt man, daß der alten Bohrschen Atomtheorie ein ungewöhnlich großer Raum — fast die Hälfte des gesamten — vorbehalten ist. Es ist auf diese Weise eine Darstellung entstanden, die ein getreues Bild der historischen Entwicklung gibt. Vor allem aber werden dem Leser dadurch jene Punkte deutlich, an denen die ursprüngliche Theorie versagen mußte, und die dann zur Begründung der Wellenmechanik geführt haben. Auf die Inhalte der einzelnen Kapitel einzugehen, erübrigt sich wohl; es möge nur bemerkt werden, daß alles gebracht wird, was von einem Lehrbuch

der allgemeinen Quantenmechanik erwartet werden darf, und zwar in einer bis ins letzte sorgfältig durchgearbeiteten Darstellung. Bewußt enthält sich dabei der Verfasser größerer Exkurse auf das Gebiet erkenntnistheoretischer Fragen, zu denen die Quantenmechanik ja leicht verleitet. Eine ausführliche Stellungnahme zu diesen Fragen, in denen ja im Gegensatz zu solchen rein physikalischen Inhalts eine Einigung unter den Physikern bisher noch nicht erzielt ist, hätte wohl auch den Wert des Gesamtwerkes eher vermindert. *Th. Förster.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 27. Magnesium. Teil B. Lief. 1. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937. 200 S. 15 Abb. im Text. Geh. 31.— RM.

Nach Abschluß der das Metall selbst besprechenden Lieferungen fängt mit diesem Heft die der Verbindungen an und zwar der mit *H, O, N* und den Halogenen. Wie stets ist auch hier die große Ausführlichkeit und Sorgfalt zu bemerken. Beim Perchlorat ist ausdrücklich ein Abschnitt über die Verwendung als Trockenmittel eingeschaltet. Vielleicht hilft dies mit dazu, dieses vorzügliche Mittel endlich auch bei uns, wie längst in Amerika, populär zu machen. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59. Eisen. Teil D. Erg.-Bd. 1. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937. 148 S. 161 Abb. im Text. Geh. 24.— RM.

Dieser Band, anscheinend der erste von noch mehreren folgenden, bringt die Nachträge und Berichtigungen zu den in den Teilen A und D 1934 bzw. 1936 besprochenen magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Eisens und seiner Legierungen. Für den physikalischen Chemiker jedenfalls ist es kaum begreiflich, welche grundlegenden Neuerungen auf diesem Spezialgebiete das Erscheinen eines solchen Nachtrages schon nach 3 bzw. 1 Jahre nötig machen in einem Handbuch der Chemie. Der Chemiker würde lieber Nachträge von chemischen Kapiteln sehen, z. B. für Wasserstoff. Es wird das überhaupt noch ein Problem werden, wie die älteren Lieferungen bei der natürlicherweise langen Erscheinungsdauer einmal up to date gebracht werden und zwar zu erschwinglichem Preise. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59. Eisen. Teil C. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937. 157 S. 105 Abb. im Text. Geh. 25.— RM.

Im Teil C des Eisens sollen die Prüfungsverfahren und mechanisch-technologischen Eigenschaften des Eisens behandelt werden. Die vorliegende Lieferung beginnt mit der „Härte" und erläutert ausschließlich die verschiedenen Prüfungsverfahren ohne Rücksicht auf ihre Verwendung speziell beim Eisen. Diese Übersicht dürfte für einen physikalischen Chemiker von hohem Interesse sein, da es wohl kaum eine solche kondensierte klare und kritische Übersicht über die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren gibt. Es ist in jedem Falle mit Erfolg versucht, eine deutliche Definition zu geben, was eigentlich von dem komplexen Begriff „Härte" gemessen wird und welche Schlüsse man daraus über Struktur usw. ziehen kann. Für den Nichtspezialfachmann dürfte dieser Abschnitt der interessanteste sein. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Anhang zu Systemnummer 63 bis 68. Legierungen der Platinmetalle. Patentsammlung von A. Grützner & C. Götze. 8. Aufl. Herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937. 536 S. Geh. 54.— RM.

Dieser Ergänzungsband enthält eine Sammlung der Patente über Legierungen der Platinmetalle unter sich und mit anderen Metallen nach der beim Eisen und Aluminium bewährten alphabetischen Anordnung der Komponenten (bis zu 10), sowie eine das Auffinden erleichternde Tabelle der Legierungen nach den einzelnen Platinmetallen geordnet und mit Hinweis auf eine Nummer der eigentlichen Liste. Bei den einzelnen Legierungen sind neben den Patentnummern noch kurze Charakteristiken der Eigenschaften (z. B. hart, vergütbar usw.) und der Verwendungszweck angegeben. Die nach der Patentzahl (etwa 7000) in dieses Gebiet gesteckte Firmenarbeit erscheint dem Fernerstehenden auf den ersten Blick erstaunlich. Die Mehrzahl der Legierungen scheint für Spinndüsen bestimmt zu sein, der Hauptrest für Dentalzwecke. Es handelt sich in den meisten Fällen also darum, die Korrosionsfestigkeit der Platinmetalle durch Verdünnung mit billigeren Metallen in ein erträgliches Preisverhältnis zu setzen, und die große Anzahl dieser Versuche gibt eine Vorstellung von dem Massenkonsum in diesen doch meist nur wenige Gramm wiegenden Gegenständen. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 22. Kalium. Lief. 4. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937. 127 S. 5 Abb. im Text. Geh. 20.— RM.

In dieser Lieferung sind die Verbindungen des Kaliums mit *B* und *C* bis zum Acetat besprochen. Von größeren Abschnitten sind die über die technische Darstellung von K_2CO_3 und KCN zu erwähnen. Eine praktisch nicht unwesentliche kleine Verbesserung ist noch hervorzuheben. Die Rückseiten der einzelnen Lieferungen sind jetzt nicht mehr mit einem langen rotgedruckten ziemlich unleserlichen Text versehen, sondern enthalten den abgekürzten Titel in schwarz. Da man sich noch viele Jahre mit den Einzellieferungen abfinden muß, erleichtert dies sehr das Auffinden. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 24. Rubidium. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937. 250 S. 7 Abb. im Text. Geh. 42.— RM.

Die Lieferung enthält die komplette Beschreibung des Elementes mit seinen Verbindungen in bekannter Vollständigkeit. Besonders gründlich sind auf 60 Seiten die physikalischen Eigenschaften des Metalles beschrieben. *v. Wartenberg.*

Eingegangene Bücher.

Abegg, R., Auerbach, Fr. und Koppel, I.: Handbuch der anorganischen Chemie in vier Bänden. IV. Band, 3. Abteilung, 2. Teil, A, Lieferung 3. VIII, Seite 559 bis 723. (Leipzig: S. Hirzel 1938.) Geh. 20.— RM.

Bayer, Fritz: Gasanalyse. Neuere Methoden der Arbeitspraxis unter Berücksichtigung der physiologischen Wirkungen der Gase. (Die chemische Analyse.

Herausgegeben von W. Böttger. XXXIX. Band.) IX und 175 Seiten mit 41 Abbildungen im Text. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.) Geh. 15.— RM., geb. 16.60 RM.

Becker, R.: Probleme der technischen Magnetisierungskurve. Vorträge gehalten in Göttingen im Oktober 1937. V und 172 Seiten mit 102 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1938.) Geh. 16.50 RM.

Bode, Hans und Ludwig, Hans: Chemisches Praktikum für Mediziner. 2. Auflage. IX und 131 Seiten. (Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1938.) Geb. 4.— RM.

Böning, Paul: Elektrische Isolierstoffe. Ihr Verhalten auf Grund der Ionenadsorption an inneren Grenzflächen. VI und 134 Seiten mit 94 Textabbildungen. (Sammlung Vieweg, Heft 114.) (Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn 1938.) Geb. 8.80 RM.

Ehringhaus, A.: Das Mikroskop. Seine wissenschaftlichen Grundlagen und seine Anwendung. 2. Auflage. (Mathemat.-Physikal. Bibliothek, Reihe II, Band 14.) VI und 156 Seiten mit 83 Textabbildungen. (Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1938.) Geb. 3.60 RM.

Eucken, A. und Jakob, M.: Der Chemie-Ingenieur. Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industriebetrieben. Band III. Chemische Operationen. II. Teil. Bearbeitet von G. Keppler, E. Rabald, G. Schott, E. Wiegel, S. Erk, G. Hönnicke. XIII und 523 Seiten mit 323 Textfiguren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Geh. 50.— RM, geb. 52.— RM.

Finkelnburg, W.: Kontinuierliche Spektren. (Struktur und Eigenschaften der Materie, Band XX.) XI und 368 Seiten mit 103 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1938.) Geh. 33.— RM., geb. 34.80 RM.

Fortschritte des chemischen Apparatewesens. Dargestellt an Hand der Patentschriften des Deutschen Reiches unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen. Herausgegeben von A. Bräuer und J. Reitstötter. Werkstoffe. Lieferung 1 und 2. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Je Lieferung geh. 28.— RM. Subskr.-Preis 22.— RM, für Mitglieder der Dechema 20.— RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. (Berlin: Verlag Chemie 1938.)

System-Nr. 22. Kalium. Lieferung 5. Verbindungen bis Kalium und Wismut. Seite 933 bis 1074. Geh. 26.— RM.

System-Nr. 25. Caesium. Lieferung 1. Vorkommen. Darstellung und Eigenschaften des Metalls. Seite 1 bis 104. Geh. 16.— RM.

System-Nr. 27. Magnesium. Teil B. Lieferung 2. Verbindungen bis Magnesium. Seite 201 bis 330. Geh. 21.— RM.

System-Nr. 63. Ruthenium. XX. VI und 124 Seiten. Geh. 22.— RM.

Haitinger, Max: Fluorescenz-Mikroskopie. Ihre Anwendung in der Histologie und Chemie. VIII und 108 Seiten mit 36 Abbildungen im Text und auf 4 Tafeln. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Kart. 10.80 RM.

Kohlrausch, K. W. F., Der Smekal-Raman-Effekt. Ergänzungsband 1931 bis 1937. (Struktur und Eigenschaften der Materie Band XIX.) X und 288 Seiten mit 27 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1938.) Geh. 24.— RM., geb. 25.60 RM.

Lepeschkin, W. W.: Kolloidchemie des Protoplasmas. 2. erweiterte und vollständig umgearbeitete Auflage. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. Liesegang. Band 47.) XII und 244 Seiten mit 29 Abbildungen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938.) Geh. 18.— RM., geb. 19.— RM.

Lewis, B. und v. Elbe, Guenther: Combustion, Flames and Explosions of Gases. XIII und 415 Seiten. (Cambridge: University Press 1938.) 21/— s. net.

Müller, Emil: Chemie und Patentrecht. 2. neubearbeitete Auflage. 154 Seiten. (Berlin: Verlag Chemie 1938.) Geh. 8.— RM.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 244. Ohm-Fechner: Das Grundgesetz des elektrischen Stromes. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Kart. 3.60 RM.

Rischbieth, Paul: Quantitative chemische Versuche. 2. Auflage. VIII und 155 Seiten mit 19 Textfiguren und 1 Tafel. (Hamburg: Boysen & Maasch 1938.) Geh. 3.60 RM., geb. 4.80 RM.

Schreinemakers, F. A. H.: Lectures on Osmosis. XI und 266 Seiten. (The Hague: G. Naeff 1938.)

Smits, A.: Die Theorie der Komplexizität und der Allotropie. XII und 372 Seiten mit 153 Textabbildungen, 26 Tabellen und 5 ausklappbaren Tafeln. (Berlin: Verlag Chemie 1938.) Geb. 26.— RM.

Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Erster Bericht der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien" der „Union internationale de Chimie". Herausgegeben von C. J. van Nieuwenburg (Delft), W. Böttger (Leipzig), F. Feigl (Wien), A. S. Komarovsky (Odessa) und N. Strafford (Manchester). (Englisch-Deutsch-Französisch.) XXIV und 409 Seiten. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Geh. 34.— RM, geb. 36.— RM.

Thiel, A., Strohecker, R. und Patzsch, H.: Taschenbuch für die Lebensmittelchemie. Hilfstabellen für die Arbeiten des Chemikers, Lebensmittelchemikers, Gärungschemikers, Fettchemikers, Wasserchemikers und verwandter Berufe. XI und 173 Seiten. (Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1938.) Geb. 8.60 RM.

Zeiger, K.: Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik. (Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. Liesegang, Band 48.) XI und 202 Seiten. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff: 1938.) Geh. 14.— RM., geb. 15.— RM.

Zimmer, Ernst: Umsturz im Weltbild der Physik. 4. Auflage. 290 Seiten mit 61 Textabbildungen. (München: Knorr & Hirth G.m.b.H. 1938.) Geh. 4.50 RM. geb. 5.70 RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 38. 1200.

Das Potential $Cd|Cd^{2+}$ in sehr verdünnten Lösungen.

Von

Friedr. Müller und W. Dürichen.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 7. 38.)

Die Frage nach der Potentialbildung in eigenionenarmen bzw. „eigenionenfreien" Lösungen ist noch weitgehend ungeklärt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer Nachprüfung einer Arbeit von Mc. Aulay und Spooner über das Potential von Cadmium in sehr verdünnten Cadmiumsalzlösungen, in welcher bei einer Konzentration des Cadmiumchlorids von $10^{-4{\cdot}25}$ Mol/l ein eigentümliches scharfes Minimum der Potentialkurve gefunden wurde.

Wenn bei solchen Potentialmessungen der Sauerstoff der Luft nicht peinlichst ausgeschlossen und dafür gesorgt wird, daß infolge von noch vorhandenen Verunreinigungen Bildung von Lokalelementen ausgeschlossen wird, so besteht die Möglichkeit, daß infolge einer Bildung von Cadmiumhydroxyd die durch dieses bedingte Cadmiumionenkonzentration potentialbestimmend wirkt. Eine solche Bildung kann auch durch einen zu großen Meßstrom erfolgen.

Unter Verwendung von sorgfältigst im Hochvakuum gereinigten Cadmiumelektroden wurde in einer besonders entwickelten Meßapparatur mit Hilfe von Elektrometerröhrenmessungen festgestellt, daß man auch in wesentlich verdünnteren Lösungen konzentrationsrichtigere Potentialwerte bestimmen kann. Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes Metall | Metallionen und des Adsorptionsgleichgewichtes läßt sich mit um so größerer Annäherung verfolgen, je weniger störend das Meßgerät in den Ablauf solcher Vorgänge eingreift.

Die alte Frage nach der Potentialbildung in eigenionenarmen bzw. „eigenionenfreien" Lösungen ist im Zusammenhang mit der Struktur der Doppelschicht in den letzten Jahren besonders lebhaft erörtert worden[1]). Von einer endgültigen Klärung sind wir noch weit

[1]) Aus der großen Fülle der neueren Veröffentlichungen sei hier nur auf folgende hingewiesen: I. Langmuir, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **29** (1916) 293. G. Gouy, Ann. Chim. Physique (9) **7** (1917) 129. H. v. Euler, Z. Elektrochem. **28** (1922) 1; O. Stern, Z. Elektrochem. **30** (1924) 508. Usher, J. physic. Chem. **30** (1926) 954. Rice, J. physic. Chem. **30** (1926) 1501. N. Isgarischew, Z. Elektrochem. **32** (1926) 281. K. Bennewitz und J. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **124** (1926) 115. B. Kamienski, Z. physik. Chem. (A) **145** (1929) 48. K. Frumkin, Erg. ex. Naturw. **7** (1928) 235. N. Isgarischew, Z. Elektrochem. **34** (1928) 128. G. Schikorr, Z. Elektrochem. **35** (1929) 63. E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36** (1930) 171. A. Schmidt und W. Winkelmann, Helv. chim. Acta **13** (1930) 304. N. Nekrassow, Z. Elektrochem. **38** (1932) 186. M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 241; Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband **1931**, 247. F. O. Koenig, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 38; **157** (1931) 107.

entfernt, weil unsere Kenntnisse sowohl über die metallische Seite der Doppelschicht wie auch über den an diesen angrenzenden Kathodenfilm noch lückenhaft sind. Eine Verbreiterung und Vertiefung des elektrochemischen experimentellen Tatsachenmaterials unter kritischer Beachtung der möglichen Fehlerquellen erscheinen sehr wünschenswert.

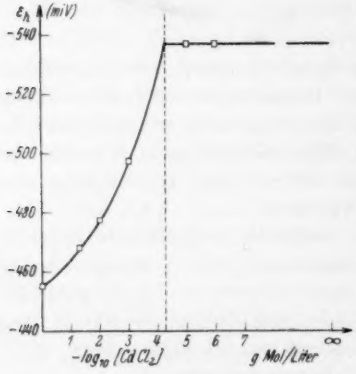


Fig. 1.

Bei einer Untersuchung über die Potentialbildung in sehr verdünnten Cadmiumsalzlösungen fanden L. Mc. Aulay und R. Spooner[1]), daß „für Konzentrationen, die kleiner als ein gewisses scharfes Minimum sind, das Potential des Cadmiums in einer Lösung von der Konzentration seiner eigenen Ionen nicht beeinflußt wird, im Widerspruch zu einer direkten Anwendung der Nernstschen Theorie." Unter der Voraussetzung genügend hoher Verdünnung und Abwesenheit von Luft sollte das Potential sich unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung einstellen und nur durch die Wechselwirkung zwischen Metall und Wasser bedingt sein. Eine typische Potentialkurve in Abhängigkeit von der Konzentration der Cadmiumionen zeigt Fig. 1, das erwähnte Konzentrationsminimum liegt bei einer Konzentration des Cadmiumchlorids von $10^{-4{\cdot}25}$ Mol/l.

J. Hoekstra, Diss. Amsterdam 1932. A. Schmidt, P. Vögele und W. Winkelmann, Helv. chim. Acta **15** (1932) 1393; **16** (1933) 20, 22, 399. S. Bodforss, Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 141; Kungl. fys. Sällskapets **3** (1933). W. Nernst, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. **1933**, 467. M. de Kay Thompson, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **63** (1933) 113. O. Essin und M. Lozmanowa, Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 209. L. Michaelis, Oxydations-Reduktionspotentiale, 2. Aufl. (Springer 1933). E. Lange, Wien-Harms, Handbuch der Experimental-Physik, Bd. 12, 2. Teil (1933) 263. J. Hoekstra, Coll. d. trav. chim. de Tchécoslovaquie **6** (1934) 17. L. Colombier, Thèses (Paris 1936). O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 15. W. J. Müller, Mh. Chem. **68** (1936) 431. T. Erdey-Grúz und P. Szarvas, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 277. H. Hunt, F. Chittum, V. Tartar und Mc.Clean, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1400. Fr. Müller, Z. Elektrochem. **43** (1937) 812. B. Kamienski, Chem. Zbl. **1938** II, 26. St. Procopiu, J. Chim. physique **34** (1937) 236. P. Morkovko und W. Zmačindski, Chem. Zbl. I (1938) 4292. K. Wirtz, Z. Elektrochem. **44** (1938) 303.

[1]) L. Mc. Aulay und R. Spooner, Proc. Roy. Soc. London (A) **138** (1932) 494.

Als Vorarbeit für geplante möglichst elektrostatische Messungen von Metallpotentialen gegenüber sehr verdünnten Salzlösungen stellten wir uns zunächst die Aufgabe, den eigentümlichen Unstetigkeitspunkt in den Potentialkurven von Mc. Aulay und Spooner nachzuprüfen bzw. die Ursache seines Auftretens — also den Vorgang, der von diesem Punkt aus die Potentialkonstanz bedingt — zu klären.

Wir verwendeten zu unseren ersten Versuchen Cadmium pro analysi, das unter Stickstoff in einem 3 mm weiten Glasrohr zu etwa 10 bis 12 cm langen Stäben geschmolzen und in das Elektrodengefäß — siehe Fig. 2 — eingesetzt wurde. Der Stickstoff passierte von der Bombe ausgehend Waschflaschen mit Silbernitrat, Kalilauge und Schwefelsäure, dann ein Kupferrohr, elektrisch auf 450° geheizt, und anschließend zur weiteren Herabsetzung des Sauerstoffpartialdruckes ein mit Eisen gefülltes auf etwa 790° geheiztes Porzellanrohr und gelangte über eine mit der betreffenden Versuchslösung gefüllte Waschflasche in die zu untersuchende Halbzelle. Diese war über ein Zwischengefäß mit gesättigter Chlorkaliumlösung mit einer Kalomelelektrode (1 norm.) verbunden. Die Messung des Potentiales geschah mit einem Elektrometer — Einröhrengerät — in einer früher[1]) ausführlich beschriebenen Weise mit einer T 113 Röhre. Zelle und Normalelektrode befanden sich zusammen in einem thermisch isolierten Holzkasten, der zur Abschirmung mit Messingblech überzogen war. Die Elektrodengefäße waren an hochisolierenden Glasröhren (Schott u. Gen.) aufgehängt, die Leitungen zum Gitter der Elektrometerröhre durch die Kastenwand mit Bernstein isoliert. Es wurde stets bei geschlossenen Verbindungshähnen unter Stickstoff gemessen.

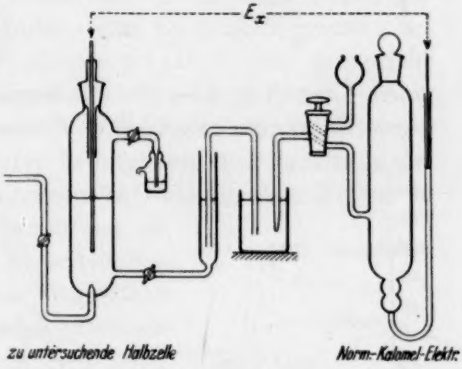


Fig. 2.

Von zahlreichen Versuchsreihen zeigen Tabelle 1 und Fig. 3 (Versuche 1 bis 8, über die Bedeutung der Versuche 9 und 10 siehe später)

[1]) Siehe z. B. Fr. Müller und W. Dürichen, Z. Elektrochem. **41** (1935) 559; **42** (1936) 31.

Tabelle 1.

Nr.	Äq. $CdSO_4$/l	ε_h (mV)	Bemerkung
1	10^0	— 430·4	
2	10^{-1}	— 454·0	
3	10^{-2}	— 478·7	
4	10^{-3}	— 507·0	
5	10^{-4}	— 534·6	
6	10^{-5}	— 560·7	
7	10^{-6}	— 530·0	
7′	—	— 569·7	Nach 40 Min.
7″	—	— 528·0	Nach 20 Std.
8	10^{-7}	— 499·0	
8′	—	— 582·4	Nach 60 Min.
8″	—	— 520·0	Nach 20 Std.

einen Überblick über die Meßergebnisse des Potentials Cadmium gegen $CdSO_4$ (pro analysi) in Konzentrationen n/1 bis 10^{-7} n. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die Versuchswerte und ihre Änderungen bei den geringen Konzentrationen 10^{-6} und 10^{-7} nebeneinander gezeichnet.

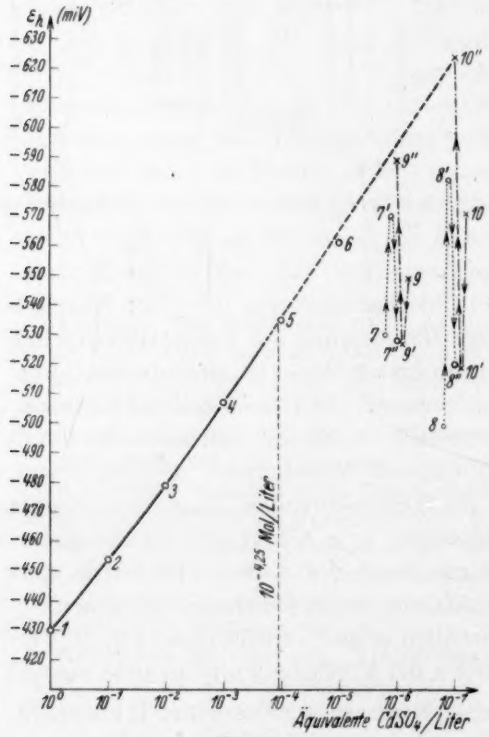


Fig. 3.

Man sieht bereits hier bei Konzentrationen unterhalb von 10^{-4} norm. (bei uns ist die Konzentration in Äquivalenten pro Liter, bei Mc. Aulay u. Spooner in Molen pro Liter angegeben) wesentliche Abweichungen von den von Mc Aulay und Spooner gemessenen Werten. Das scharfe Minimum der Kurve fällt weg, auch in verdünnteren Lösungen werden konzentrationsrichtigere Werte gemessen, und andererseits geht das

Potential von seinem negativsten Wert mit der Zeit auf einen solchen zurück, der positiver liegt, als dem von Mc. Aulay und Spooner geforderten Minimum entspricht.

Bei den länger andauernden Messungen war mehrfach das Auftreten eines hydroxydähnlichen Filmes beobachtet worden. Es war daher die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß durch eventuelles Auftreten von Cadmiumhydroxyd eine andere als die vorgelegte Cadmiumionenkonzentration potentialbestimmend wird. Eine solche Annahme würde bedeuten, daß das von Mc. Aulay und Spooner festgestellte Konzentrationsminimum durch das Löslichkeitsprodukt des Cadmiumhydroxydes festgelegt wird. Größenordnungsmäßig ist bis auf eine gewisse später zu erörternde Abweichungen auch genügende Übereinstimmung vorhanden. Das Löslichkeitsprodukt beträgt nach Landolt-Börnstein $2{\cdot}1$ bis $2{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$, das entspricht einer Cadmiumionenkonzentration von $10^{-4{\cdot}22}$.

Die Bildung von $Cd(OH)_2$ bzw. CdO konnte durch nicht genügende Reinheit und auch dadurch bedingt sein, daß bereits in der kurzen Zeit, während der die Cadmiumelektrode vor dem Einbau in die Versuchszelle mit Luft in Berührung ist, genügend Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche adsorbiert wird. Um diese Möglichkeit weitgehend auszuschließen, wurden Versuche ausgeführt, bei denen ein besonderes hochgereinigtes Cadmiummetall ohne Berührung mit Luft in Elektrodenform gebracht und sein Potential gegen die entsprechenden luftfreien Lösungen gemessen wurde.

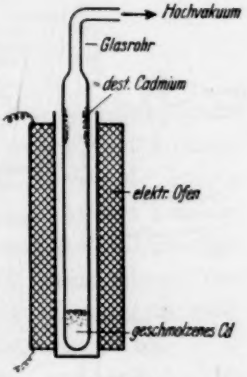


Fig. 4.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst in einer einfachen Apparatur nach Fig. 4 analysenreines Cadmium im Hochvakuum zweimal sublimiert. Die Reinheit der dabei erhaltenen schönen Kristalle wurde spektroskopisch kontrolliert.

Die Herstellung der Elektroden unter Luftausschluß geschah in der Apparatur nach Fig. 5. In dieser wurde zunächst das Cadmium über freier Flamme sorgfältig nach der Stelle *a* hinüber sublimiert. Hat man dort eine genügende Menge angesammelt, so beginnt die schwierigere Aufgabe, das bei *a* flüssiggehaltene Cadmium durch die Kapillare nach *b* in das Elektrodengefäß mit der Platinkontaktzuführung zu bringen. Zu diesem Zwecke war das etwa 1 l fassende

Vorratsgefäß an die Vakuumapparatur angeschmolzen und mit reinstem Stickstoff gefüllt. Nach Abschließen des Hahnes *c* und Öffnen des Hahnes *d* wird das flüssige Cadmium von *a* durch die Kapillare nach *b* gedrückt. Zweckmäßig wird nun nach Schließen des Hahnes *d* wieder ausgepumpt, damit sich später bei der Messung (siehe dort) das Elektrodengefäß selbsttätig füllt. Schließlich wird das Elektrodengefäß bei *e* abgeschmolzen.

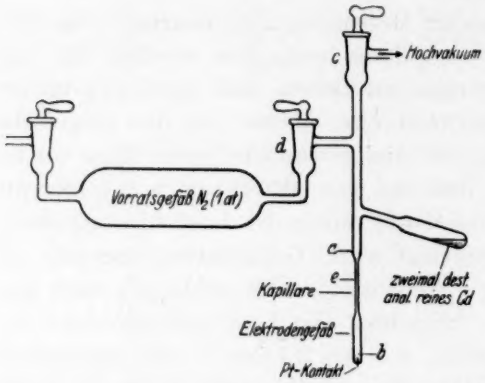


Fig. 5.

Für die Verwendung solcher im Hochvakuum hergestellter Elektroden wurde eine besondere Meßzelle entworfen, deren Aufbau Fig. 6 zeigt. Die Arbeitsweise ergibt sich am übersichtlichsten aus der zeitlichen Folge der aufeinanderfolgenden Arbeitsgänge:

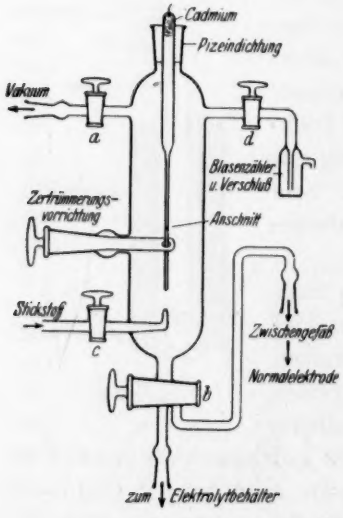


Fig. 6.

1. Anschneiden der Kapillare der Vakuumelektrode.

2. Einkitten des Elektrodenrohres in die Halbzelle.

3. Alle Hähne schließen.

4. Hahn *a* öffnen und die Halbzelle evakuieren. Hahn *a* wieder schließen.

5. Hahn *c* öffnen und die Halbzelle mit Stickstoff füllen.

6. Die Tätigkeiten unter 4. und 5. vielmals abwechselnd wiederholen.

7. Die Halbzelle ist evakuiert.

8. Öffnen des Hahnes *b* nach dem Elektrolytbehälter. Die Leitung muß schon vorher gefüllt sein. Die Halbzelle wird vollkommen mit Elektrolyt gefüllt.

9. Gleichzeitiges Umschalten des Hahnes *b* nach dem Zwischengefäß und Hahn *c* öffnen. Füllen der Leitung nach dem Zwischengefäß und Zwischengefäß schnell anschließen.

10. Hahn *b* schließen.

11. Verschlußgefäß füllen und Hahn *d* öffnen.

Nun läßt man so lange Stickstoff durch den Elektrolyten perlen, bis sich vollkommener Druckausgleich eingestellt hat. Wenige Sekunden, nachdem man die Zertrümmerungsvorrichtung gedreht hat, die Kapillare des Elektrodenrohres also am Anschnitt abgebrochen ist, kann die Messung beginnen.

Tabelle 2 zeigt wiederum typische Meßergebnisse dieser so hergestellten Elektroden in Cadmiumionenkonzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-7} norm., siehe auch das Kurvenbild Fig. 3, Versuche 9 und 10, in welchem, wie bei den Versuchen 7 und 8, der größeren Deutlichkeit halber die Potentiale und ihre Änderungen nebeneinander gezeichnet sind.

Tabelle 2.

Nr.	Äq. $CdSO_4$/l	ε_h (mV)	Bemerkung
9	10^{-6}	— 549·0	
9′	—	— 527·0	Nach 25 Min.
9″	—	— 589·0	Nach 20 Std.
10	10^{-7}	— 571·0	
10′	—	— 519·0	Nach 60 Min.
10″	—	— 624·0	Nach 20 Std.

Diese Ergebnisse sind in zweifacher Hinsicht bemerkenswert. Einmal liegen die Endpunkte des Potentials bei angenähert konzentrationsrichtigen Werten — viel negativer also als die von Mc.Aulay und Spooner beobachteten Potentiale; und dann wandert hier im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen 7 und 8 das Potential zunächst nach einem edleren Zwischenwert, um dann einem unedleren — konzentrationsrichtigeren — Endwert zuzustreben. Bei den Versuchen 7 und 8 dagegen wurde das Potential erst negativer und erreichte dann einen edleren Endwert, dessen Lage etwa der des Zwischenwertes bei den Hochvakuumelektroden entspricht.

Die nicht im Hochvakuum hergestellten Elektroden der Versuche 7 und 8 haben an ihrer Oberfläche kleine Mengen Luft adsorbiert, deren Sauerstoffgehalt offenbar für das edlere Anfangspotential verantwortlich ist. In dem Maße, wie die adsorbierte Luft bzw. der Sauerstoff durch das eingeleitete Schutzgas — hier Stickstoff — allmählich herausgewaschen wird, setzt ein langsamer Gang nach unedleren — konzentrationsrichtigeren — Werten ein. Dieser

Gang kommt allmählich zum Stillstand und geht in einen Gang nach positiveren Werten über. Es ist nun außerordentlich wahrscheinlich, daß der diese Potentialveredlung bedingende Vorgang in der Bildung von Cadmiumhydroxyd besteht. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß der konstante Potentialendwert in der Gegend von -520 mV liegt, ein Wert, der innerhalb der möglichen Übereinstimmung der durch das Löslichkeitsprodukt des Cadmiumhydroxyds bestimmten Cadmiumionenkonzentration entspricht.

Bei den Versuchen 9 und 10 mit Hochvakuumelektroden strebte das Potential von Beginn ab sofort dem edleren Potential von etwa -520 mV zu. Hier kann aber dieses Potential offenbar nicht durch eine gleichartige Bildung eines Cadmiumhydroxydfilms auf der Elektrodenoberfläche bedingt sein. Denn dann wäre ja nicht einzusehen, warum das potentialbestimmende Hydroxyd wieder verschwinden und das Potential nach negativeren konzentrationsrichtigeren Werten zu wandern sollte.

Wir sind der Auffassung, daß sich das Auftreten des edleren Zwischenwertes auf folgende Weise deuten läßt: Die Hochvakuumelektroden haben sicherlich — wenn überhaupt — auf Grund ihrer Herstellungsart nur äußerst geringe Mengen von Fremdstoffen an ihrer Oberfläche adsorbiert. Wird nun die Elektrodenkapillare zur Potentialmessung geöffnet, dann adsorbiert die Elektrodenoberfläche eine bestimmte Menge des Elektrolyten, in welchem die anwesenden Cd^{2+}-, SO_4^{2-}, H^+- und OH^--Ionen gleichmäßig verteilt sind. Bei einer $CdSO_4$-Konzentration von 10^{-7} unter der berechtigten Annahme eines Aktivitätskoeffizienten von 1, also völliger Dissoziation, ist jedes der anwesenden Ionen für sich betrachtet von 10^7 Wassermolekeln umgeben — die eventuell verschiedene Ausrichtung der Wasserdipole erscheint hier ohne Belang. Die beim Öffnen der Kapillare eintretenden Adsorption bewirkt nun offenbar, daß die potentialbestimmenden Cd^{2+}-Ionen näher in die elektrisch wirksame Sphäre der Elektrode rücken, wodurch das Potential edler wird. Gleichzeitig reichern sich auch OH^--Ionen an der Elektrodenoberfläche an, und auch H^+- und SO_4^{2-}-Ionen. Die Cd^{2+}-Ionenkonzentration in der unmittelbaren Elektrodenumgebung kann das Potential nur solange positiver werden lassen, als sie noch unterhalb derjenigen bleibt, die durch das Löslichkeitsprodukt des Cadmiumhydroxyds bedingt ist, während oberhalb dieser Konzentration eine Steigerung wegen des elektrostatischen Gleichgewichts der in der Lösung gleich-

mäßig verteilten Ionen keinen Einfluß ausübt. Solange keine Ionen entladen werden, kann keine Bildung von Cadmiumhydroxyd erfolgen.

Wenn aber, beispielsweise infolge eines zu großen Meßstromes, oder aber auch infolge von Lokalelementwirkung bei nicht höchstgereinigten Elektroden Wasserstoffionen entladen werden (wobei nach unserer Meinung die Überspannung zunächst insofern keine Rolle spielt, als es nicht auf die Abscheidung, sondern die Entladung ankommt), dann reagieren die zurückbleibenden OH^--Ionen mit den Cd^{2+}-Ionen unter Bildung von Cadmiumhydroxyd — das zunächst gelöst bleibt und sich bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes als Film aus der Elektrode abscheidet. Wäre die Cadmiumelektrode in bezug auf den Meßstrom Anode, dann müßte infolge der steigenden Cd^{2+}-Ionenkonzentration ebenfalls eine Potentialveredlung erfolgen.

Bei unserem weitestgehend elektrostatischen Meßverfahren brauchen solche Entladungsvorgänge nicht in Betracht gezogen werden, ebensowenig eine Lokalelementwirkung bei den spektroskopisch reinen Hochvakuumelektroden. Offenbar müssen nun mit der Zeit die an der Elektrodenoberfläche angereicherten Ionen allmählich wieder zur Annäherung an die ursprüngliche gleichmäßige Verteilung aus der unmittelbaren Wirkungssphäre der Elektrode hinausgedrängt werden. Das bedeutet aber nichts andres als die von uns experimentell in Versuch 9 und 10 festgestellte Tatsache, daß das Potential wieder zu negativeren, konzentrationsrichtigeren Werten hinstreben muß, die man eben nicht erreichen kann, wenn durch den Meßstrom oder den Lokalelementstrom eine meßbare Ionenentladung verursacht wird.

Damit scheint der eigentümliche Unstetigkeitspunkt in der Potentialkurve von Mc. Aulay und Spooner seine Aufklärung gefunden zu haben. Es ist nicht ohne weiteres zu sagen, ob die Bildung der entsprechenden Cd^{2+}-Konzentration durch einen zu großen Meßstrom (dieser lag bei uns in der Größenordnung von nur 10^{-13} A!), durch noch vorhandene Unreinigkeiten des Cadmiums oder durch einen immerhin noch ins Gewicht fallenden Sauerstoffgehalt des Schutzgases bedingt gewesen ist. Daß bei absichtlichem Luftzutritt das Potential noch positiver wird, ist offensichtlich auf die Ausbildung einer mangelhaft reproduzierbaren Luftelektrode zurückzuführen. Die Verunedlung des Potentials bei Zusatz steigender Mengen von KCl erklärt sich zwanglos aus der Verringerung der Aktivität der Cd^{2+}-Ionen, auch durch Komplexsalzbildung.

Von Usher[1]) ist gezeigt worden, daß das Potential $Hg \mid 0{\cdot}1$ norm. KCl etwa identisch mit dem Potential $Hg \mid HgCl$, $0{\cdot}1$ norm. KCl und in beiden Elektrodensystemen der Einfluß der Konzentrationsänderung qualitativ derselbe ist. Usher bemerkt, daß auch in einer an Hg-Salz freien Lösung genügend Hg^+-Ionen gebildet werden, um eine die Elektrodenoberfläche bedeckende potentialbestimmende Schicht zu erzeugen. Die Bildung von Hg^+ führt er auf den geringen Sauerstoffgehalt zurück, der nicht absolut auszuschließen ist. Auch hier ist natürlich denkbar, daß dieser Einfluß bei weitem durch den eventuellen stärkeren des Meßstromes überboten wird, und daß man durch Einführung von möglichst elektrostatischen Meßmethoden einen Schritt weiter kommt.

Unsere mehr als Vorversuche gedachten Messungen müßten zunächst ausgedehnt werden auf den Einfluß des p_H-Wertes und vor allem auf die Untersuchung in nichtwässerigen Elektrolyten, die keine Hydroxylionen enthalten.

Wenn auch die weitere Aufklärung der Potentialbildung noch eine eingehendere Vertiefung unserer Kenntnisse über den Bau der Doppelschicht und wohl vor allem auch die stärkere Berücksichtigung quantenmechanischer Überlegungen[2]) zur Voraussetzung hat, so glauben wir doch, an dem vorliegenden Beispiel die große Wichtigkeit einer kritischen Betrachtung der meßtechnischen Seite gezeigt zu haben. Gerade beim Vorliegen von konkurrierenden Vorgängen, wie der Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes Metall | Metallionen und des Adsorptionsgleichgewichtes läßt sich über den Mechanismus eine Aussage mit um so besserer Annäherung machen, je weniger störend das Meßgerät in den Ablauf solcher Vorgänge eingreift.

[1]) Usher, J. physic. Chem. **30** (1926) 954. [2]) Siehe vor allem H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **136** (1932) 391. W. Gurney, Ions in Solutions (Cambridge 1936). K. Wirtz, Z. Elektrochem. **44** (1938) 303.

Dresden, Institut für Elektrochem. u. physikal. Chem. d. Techn. Hochschule.

1. Juli 1938.

Primäre und sekundäre Adsorption von Metallionen an Metalloberflächen.

Von

Otto Erbacher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 38.)

Nachdem aus dem einfachen Austausch zwischen Metallatomen und edleren Ionen die absolute Oberfläche von Metallen nach verschiedener Vorbehandlung bekannt ist, kann man jetzt auch bei der bei Systemen Metall—unedlere Ionen auftretenden äquivalenten Adsorption von Ionen absolute Werte erhalten. Metallkationen werden primär adsorbiert und nehmen die äquivalente Menge von Anionen mit.

Die adsorbierte Menge wurde nur dann unabhängig von der Temperatur gefunden und darüber hinaus auch praktisch derselbe Wert bei allen bis jetzt untersuchten Systemen, wenn die Konzentration der unedleren Kationen in der Lösung so groß ist, daß mehr als die Hälfte der Oberfläche der Adsorbentien bereits bedeckt ist. Bei kleineren Kationenkonzentrationen erhält man erwartungsgemäß eine Abhängigkeit der Adsorptionswerte von der Temperatur sowie vom untersuchten System Metall—unedlere Ionen.

Eine sekundäre Adsorption von Metallionen wird beobachtet, wenn in der Lösung das unedlere Metall bis auf verschwindende Spuren in einem komplexen Anion eingebaut ist, als Kation aber nur Wasserstoffionen vorliegen, wie dies bei einer Lösung von Bleichlorid in starker Salzsäure der Fall ist. Hier werden primär die Wasserstoffionen adsorbiert, die die äquivalente Menge von Anionen nach sich ziehen, darunter auch komplexe Metallanionen.

Mit der Frage der Adsorption von Metallionen an Metalloberflächen hat sich bisher meines Wissens nur v. Euler[1]) eingehender beschäftigt. Er hat zusammen mit E. G. Rudberg die Änderungen in der Konzentration einer verdünnten Silbernitratlösung festgestellt, die eintreten, wenn ein glattes Goldblech mit ausmeßbarer Oberfläche damit in Berührung kommt. Dabei fand er, daß bei steigender Silberkonzentration in der Lösung die adsorbierten Silbermengen allmählich einen Grenzwert erreichen. Weiterhin ergab sich aus diesen Versuchen eine Unabhängigkeit der adsorbierten Menge von der Temperatur in dem Bereich von 0° bis 50° C. Wegen des Auftretens eines Maximums an adsorbierter Silbermenge schien es

[1]) H. v. Euler, Z. Elektrochem. 28 (1922) 2, 446.

v. Euler „nicht ganz ausgeschlossen, daß man aus den Adsorptionswerten Anhaltspunkte über die wirkliche Oberfläche des sorbierenden Metalls, also über den Grad der Rauheit gewinnen kann". Ich werde in dieser Arbeit noch näher auf die von v. Euler erzielten Ergebnisse eingehen.

In der Zwischenzeit ist die Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen nach verschiedener Vorbehandlung durch einfachen elektrochemischen Austausch der Metallatome mit edleren Ionen gelungen[1]). Es war jetzt somit die Möglichkeit gegeben, auch bei der Adsorption Absolutwerte zu bestimmen, sowie auch die Beziehung zwischen dem Maximum der adsorbierten Menge und der absoluten Oberfläche des bedeckten Metalls aufzuklären.

Bei den im folgenden behandelten Untersuchungen über die Adsorption von Bleichlorid an Metallen wurde stets ausschließlich die Verteilung des Bleies zwischen der Lösung und der damit in Berührung gebrachten Metalloberfläche bestimmt. Bei sämtlichen untersuchten Adsorptionssystemen dieser Arbeit war das Eigenpotential, das den aus der Lösung zu adsorbierenden Kationen (Pb^{2+}) entsprach, unedler als das Eigenpotential des festen Metalles gegenüber der Lösung. Den Potentialverhältnissen entsprechend konnte also in keinem Falle eine elektrochemische Abscheidung eintreten.

Ausführung der Versuche. Da bei den einzelnen Adsorptionssystemen meist nur äußerst geringfügige Mengen von unedleren Ionen adsorbiert werden, wurde bei den Untersuchungen stets eine homogene Mischung des Bleies mit dem radioaktiven Isotop Thorium B als „Indikator" verwendet. Das Thorium B wurde durch Exposition eines negativ geladenen Platinbleches in einer Thoron-Atmosphäre über einem hochemanierenden Radiothor-Eisenhydroxydpulver hergestellt. Es wurde dann mit Salpetersäure vom Platin abgelöst, zur Lösung die gewünschte Bleinitratmenge zugefügt, die Lösung zur Trockene eingedampft, zweimal mit wenig starker Salzsäure abgedampft und schließlich der Rückstand in 1·5 cm^3 der gewünschten Salzsäurekonzentration gelöst.

Alle Abscheidungen erfolgten auf Metallblechen von 8×8 mm Größe und 0·05 mm Dicke mit einem 2 mm breiten Stiel[2]), die ein-

[1]) O. Erbacher, siehe zusammenfassenden Bericht, Chem.-Ztg. **62** (1938) im Druck. [2]) Die Ausmaße der Metallbleche wurden mit Hilfe einer Stanze immer genau reproduziert.

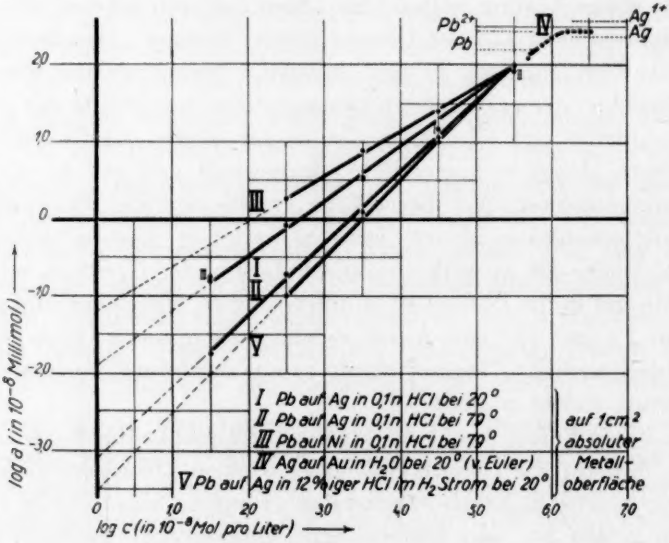
schließlich 2 mm des Stieles in 1·5 cm³ Lösung eintauchten und darin 90 Minuten lang gedreht wurden. Die gesamte in die Lösung eintauchende Metallfläche betrug demnach immer 1·377 cm² (ausgemessen). Bei jedem Metall war die Oberfläche kurz vor dem Versuch durch fünfzehnmaliges Behandeln mit stets erneuertem Schmirgelpapier Nr. 00000 blank gemacht worden. (Beim Silber ging dieser Behandlung ein schwaches Ausglühen des Bleches voraus.) Das Metallblech wurde schließlich unter weiterem Drehen langsam aus der Lösung gezogen. Dabei blieb nur am unteren Teil (etwa $^1/_3$) des Bleches etwas Lösung haften, der obere Teil war immer kurz nach dem Herausziehen aus der Lösung bereits trocken. Das Metallblech blieb bis zum nächsten Morgen hängen. Darauf wurde (also nach dem Trocknen der anhaftenden Lösung) die untere Hälfte des Bleches weggeschnitten und schließlich die an der oberen Hälfte gefundene adsorbierte Menge radiometrisch[1]) festgestellt und auf die Gesamtfläche umgerechnet. Auf diese Weise konnte also eine Fälschung des Adsorptionsresultates durch etwa anhaftende Lösung verhindert werden. Sollte die Adsorption aus der Lösung im H_2-Strom erfolgen, so wurde erst in die Lösung 10 Minuten lang H_2 eingeleitet und gleichzeitig in 1·5 cm³ 12%iger Salzsäure ebenfalls unter H_2-Einleiten das Metallblech gedreht. Darauf wurde es aus der Säure gezogen und in der Lösung weiter gedreht.

In diesen Fällen, wo kleine Wasserstoffbläschen durch die Lösung perlten, besteht die Gefahr, daß stets winzige Lösungströpfchen an das umgebogene Ende des Blechstieles gelangten, das in einer Drahtschlinge gefaßt ist, und dort dauernd eindampfen. Dadurch würde dann im Elektroskop eine zu große Aktivität gefunden werden. Deshalb wurde nach erfolgter radiometrischer Messung des Metallbleches das Blech einschließlich 2 mm des Stieles abgeschnitten und der Rest des Stieles im gleichen Abstand vom Elektroskop wie vorher zur Kontrolle zurückgemessen. Eine eventuell festgestellte Aktivität wurde dann von der Gesamtaktivität in Abzug gebracht.

Gültigkeit der Adsorptionsisotherme. Die Adsorptionsversuche wurden, wie erwähnt, ausschließlich mit Lösungen von Blei und zwar zunächst in 0·1 norm. Salzsäure ausgeführt. Diese Säure-

[1]) Die Messung der Lösung erfolgte vermittels eines γ-Strahlenelektroskops unter Berücksichtigung der Absorption in Lösung und Glas, die Messung des Bleches in der Regel in einem β-Strahlenelektroskop; beide Elektroskope waren mit einem $ThB + C$-Präparat aufeinander geeicht worden.

konzentration wurde verwendet, weil bei Wasser bzw. schwächerer Säure die Gefahr bestand, daß ein unkontrollierbarer Anteil der gelösten geringen Bleimenge sich an Staub und an der Glaswand absetzen würde[1]). Die Ergebnisse der verschiedenen Adsorptionsversuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Wie früher[2]) mitgeteilt wurde, hat ein Metallblech von 1·377 cm² ausgemessener Oberfläche, das mit Schmirgelpapier Nr. 00000 behandelt worden ist, eine absolute Oberfläche von 3·48 cm². Man erhält somit die auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche adsorbierten Bleimengen, indem man



die experimentell gefundenen Bleimengen mit dem Faktor 0·287 multipliziert. Die Mittelwerte der experimentell gefundenen adsorbierten Mengen in Abhängigkeit von den in Lösung gebliebenen Mengen sind im logarithmischen Maßstab in der Figur eingetragen. Wir sehen bei allen drei untersuchten Systemen eine Gültigkeit der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme: $a = \alpha \cdot c^{1/n}$, worin a die adsorbierte Menge des gelösten Metalles in Millimol auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche und c die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Metalles in Mol pro Liter in der Lösung nach erfolgter Adsorption bedeutet. α und der Exponent $1/n$ sind zwei Konstanten.

[1]) O. Hahn und O. Werner, Naturw. **17** (1929) 961. [2]) O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 227.

Tabelle 1. I. Adsorption von Blei an Silber in 0·1 norm. Salzsäure bei 20°.

Nr.	mg in der Ausgangslösung (1·5 cm³) gelöst	% adsorbiert auf cm² ausgemessener Metalloberfläche (geschmirgelt)	a Millimol adsorbiert auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche	c Mol im Liter in der Restlösung	log a (in 10^{-8} Millimol)	log c (in 10^{-8} Mol im Liter)
1	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	0·754	$1{\cdot}037 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-7}$	— 0·984	1·505
2	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	1·519	$2{\cdot}09 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}17 \cdot 10^{-7}$	— 0·680	1·501
			$1{\cdot}56 \cdot 10^{-9}$		— 0·806	
3	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	0·340	$4{\cdot}665 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-6}$	— 0·331	2·5065
4	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	0·892	$1{\cdot}228 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}19 \cdot 10^{-6}$	0·089	2·504
			$8{\cdot}47 \cdot 10^{-9}$		— 0·072	
5	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·167	$2{\cdot}295 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}215 \cdot 10^{-5}$	0·361	3·507
6	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·3315	$4{\cdot}555 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$	0·658	3·5065
			$3{\cdot}43 \cdot 10^{-8}$		0·535	
7	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0879	$1{\cdot}207 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·082	4·508
8	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·128	$1{\cdot}763 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·246	4·508
			$1{\cdot}49 \cdot 10^{-7}$		1·172	
9	1·00	0·0666	$9{\cdot}15 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·961	5·508
10	1·00	0·0687	$9{\cdot}42 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·974	5·508
			$9{\cdot}30 \cdot 10^{-7}$		1·969	

Als erstes Metall wurde ein edles Metall verwendet, nämlich Silber[1]), von dem in 1·5 cm³ 0·1 norm. Salzsäure im Gleichgewicht nur $2{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ mg *Ag* in Ionenform in Lösung[2]) gehen.

Bei diesem System I hat die Konstante $1/n$ den Wert 0·708 entsprechend der Tangente des Neigungswinkels der logarithmischen Geraden von 35·3°, die Konstante $a = 0{\cdot}012$.

Um einen eventuellen Einfluß der Temperatur festzustellen, wurde das gleiche System auch bei 79° untersucht. Das Volumen der Lösung wurde dabei durch zeitweises Nachtropfen von destilliertem Wasser konstant gehalten.

Hier beträgt der Neigungswinkel der logarithmischen Geraden 43·0°, demnach $1/n = 0{\cdot}9325$ und $a = 0{\cdot}000813$. Wie aus dem Vergleich der bei den beiden Adsorptionssystemen I und II erhaltenen Versuchsergebnisse ersichtlich ist, bewirkt die Temperaturerhöhung eine starke Verminderung der Adsorption. Diese Verminderung drückt sich darin aus, daß die Konstante a kleiner, der Exponent $1/n$ aber größer wird und sich 1 nähert.

[1]) Feinsilber von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt.

[2]) O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 21.

Tabelle 2. II. Adsorption von Blei an Silber in 0·1 norm. Salzsäure bei 79°.

Nr.	mg in der Ausgangslösung (1·5 cm³) gelöst	% adsorbiert auf 1·377 cm² ausgemessener Metalloberfläche (geschmirgelt)	a Millimol adsorbiert auf 1 cm² Metalloberfläche	c Mol im Liter in der Restlösung	log a (in 10^{-8} Millimol)	log c (in 10^{-8} Mol im Liter)
1	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	0·1203	$1{\cdot}655 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-7}$	− 1·781	1·508
2	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	0·1346	$1{\cdot}848 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-7}$	− 1·733	1·507
			$1{\cdot}75 \cdot 10^{-10}$		− 1·757	
3	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	0·1025	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$	− 0·851	2·508
4	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	0·173	$2{\cdot}38 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}215 \cdot 10^{-6}$	− 0·623	2·507
			$1{\cdot}90 \cdot 10^{-9}$		− 0·722	
5	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·0785	$1{\cdot}064 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	0·027	3·508
6	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·1025	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	0·149	3·508
			$1{\cdot}24 \cdot 10^{-8}$		0·092	
7	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0853	$1{\cdot}173 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·069	4·508
8	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0806	$1{\cdot}115 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·047	4·508
			$1{\cdot}14 \cdot 10^{-7}$		1·058	
9	1·00	0·0460	$6{\cdot}315 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·800	5·508
10	1·00	0·0678	$9{\cdot}35 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·971	5·508
			$7{\cdot}83 \cdot 10^{-7}$		1·894	

Es war nun noch zu untersuchen, ob die Temperaturerhöhung die Adsorption bei einem unedleren Metall als Adsorbens im gleichen Ausmaße vermindert. Zu diesem Zweck wurde noch die Adsorption des Bleies an Nickel[1]) in der Wärme untersucht, von dem in 0·1 norm. Salzsäure bei 79° etwa 0·5 mg in Ionenform abgelöst[2]) werden. Die von diesem Metall ablösbare Menge ist somit eine Million mal größer als bei System I.

Der Neigungswinkel der logarithmischen Geraden ist hier 29·8°, dementsprechend $1/n = 0{\cdot}5727$ und $\alpha = 0{\cdot}0676$. Die Versuchsergebnisse bei System III zeigen, daß die Adsorption des Bleies an dem unedleren Nickel bei 79° in noch stärkerem Maße stattfindet als an dem edleren Silber bei gewöhnlicher Temperatur. Wir müssen also bei der Metallionenadsorption an Metalloberflächen auch einen maßgeblichen Einfluß der Natur des adsorbierenden Metalles annehmen.

Nach obigen Versuchen ist jetzt auch der nach allem, was man bisher von der Adsorption wußte, schwer verständliche Befund v. Eulers erklärlich, daß nämlich die Adsorption von der Temperatur unabhängig ist. Bei der Ionenkonzentration in der Lösung nämlich,

[1]) Reinnickel von Dr. Geitners Argentanfabrik und Heraeus-Vakuumschmelze.
[2]) O. Erbacher, a. a. O.

Tabelle 3.

III. Adsorption von Blei an Nickel in 0·1 norm. Salzsäure bei 79°.

Nr.	mg in der Ausgangslösung (1·5 cm³) gelöst	% adsorbiert auf 1·377 cm² ausgemessener Metalloberfläche (geschmirgelt)	a Millimol adsorbiert auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche	c Mol im Liter in der Restlösung	log a (in 10^{-8} Millimol)	log c (in 10^{-8} Mol im Liter)
1	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	0·8275	$1{\cdot}138 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}195 \cdot 10^{-7}$	— 0·944	1·504
2	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	2·025	$2{\cdot}782 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}155 \cdot 10^{-7}$	— 0·556	1·499
3	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	0·851	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}19 \cdot 10^{-7}$	— 0·932	1·504
			$1{\cdot}70 \cdot 10^{-9}$		— 0·770	
4	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	1·073	$1{\cdot}477 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}185 \cdot 10^{-6}$	0·169	2·503
5	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	1·365	$1{\cdot}877 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}175 \cdot 10^{-6}$	0·273	2·502
6	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	1·495	$2{\cdot}057 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}175 \cdot 10^{-6}$	0·313	2·502
			$1{\cdot}80 \cdot 10^{-8}$		0·255	
7	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·808	$1{\cdot}11 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-5}$	1·045	3·505
8	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·821	$1{\cdot}128 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}19 \cdot 10^{-5}$	1·052	3·504
9	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·333	$4{\cdot}59 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$	0·662	3·5065
10	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·342	$4{\cdot}75 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$	0·677	3·5065
			$7{\cdot}93 \cdot 10^{-8}$		0·899	
11	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·244	$3{\cdot}36 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$	1·526	4·5065
12	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·237	$3{\cdot}26 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}215 \cdot 10^{-4}$	1·513	4·507
13	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·1085	$1{\cdot}49 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·173	4·508
14	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·1103	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·185	4·508
			$2{\cdot}41 \cdot 10^{-7}$		1·382	
15	1·00	0·0653	$8{\cdot}97 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·953	5·508
16	1·00	0·0920	$1{\cdot}264 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	2·102	5·508
17	1·00	0·0755	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	2·017	5·508
18	1·00	0·0636	$8{\cdot}825 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·946	5·508
			$1{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$		2·009	

bei der v. Euler die Temperaturabhängigkeit untersuchte, ist, wie wir weiter unten sehen werden, bereits über die Hälfte der Metalloberfläche mit Kationen bedeckt. Auch bei den Adsorptionsversuchen dieser Arbeit macht sich praktisch kein Einfluß der Temperatur sowie auch der Art des Systems auf den Adsorptionswert bemerkbar, wenn die Bedeckung der Metalloberfläche bereits zum größeren Teil erfolgt ist. Das Typische der Adsorption bei den einzelnen Systemen gibt sich naturgemäß bei geringerer Ionenkonzentration in Lösung zu erkennen, wo die adsorbierende Oberfläche nur zum kleineren Teil bedeckt ist.

Sättigung der Oberfläche mit adsorbierten Ionen. Würde bei den untersuchten Adsorptionssystemen die Ionenmenge in der Lösung immer noch weiter gesteigert werden, was wegen der beschränkten Löslichkeit des Bleichlorids und der damit verbundenen

Gefahr der Entstehung eines merkbaren Verdunstungsrückstandes auf dem Blech nicht angängig erscheint, so würde bei Annäherung der Sättigung der Metalloberfläche durch die adsorbierten Ionen die logarithmische Adsorptionsgerade gegen die c-Achse abbiegen.

Wir haben ein solches Endstück einer Adsorptionsisotherme, wenn wir die von v. EULER bei der Adsorption von Silbernitrat an Gold erhaltenen Adsorptionswerte ebenfalls auf 1 cm² absolute Metalloberfläche umrechnen. Da dabei polierte Goldbleche verwendet wurden, müssen die von v. EULER[1]) pro m² angegebenen Werte also durch 17180 dividiert werden, denn bei 1 cm² ausgemessener polierter Metallfläche beträgt die absolute Metalloberfläche 1·718 cm² [2]). Die durch die Umrechnung erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. IV. Adsorption von Silber an Gold in Wasser bei 20°.

Nr.	mg adsorbiert pro m² (ausgemessen)	a Millimol adsorbiert auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche	b Mol im Liter in der Restlösung	log a (in 10^{-8} Millimol)	log c (in 10^{-6} Mol im Liter)
1	2·3	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	2·093	5·699
2	3·35	$1{\cdot}807 \cdot 10^{-6}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	2·257	5·875
3	4·2 [3])	$2{\cdot}27 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	2·356	6·000
4	4·95	$2{\cdot}67 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}65 \cdot 10^{-2}$	2·427	6·217
5	5·05	$2{\cdot}72 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$	2·435	6·380
6	5·1	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$	2·439	6·519

Die adsorbierten Mengen in Abhängigkeit von den in Lösung gebliebenen Mengen sind wieder im logarithmischen Maßstab in der Figur eingetragen. Man sieht, daß die logarithmische Adsorptionsgerade erst kurz vor Erreichung des Sättigungswertes gegen die c-Achse abbiegt. Zum Vergleich sind in der Figur vier gestrichelte horizontale Linien eingezeichnet, die berechnete Sättigungswerte auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche darstellen, wenn man annimmt, daß sich die adsorbierten Ionen bzw. Atome in dichtester Kugelpackung in einer Schicht aneinander lagern. Die entsprechenden Werte sind in folgender Zusammenstellung enthalten.

---

[1]) H. v. EULER, a. a. O., S. 447. [2]) O. ERBACHER, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 229. [3]) Auch bei 0° und 50°.

Ion bzw. Atom	Radius, Koordinationszahl [12] angenommen	a Millimol entsprechen 1 cm² absoluter Metalloberfläche	log a (in 10^{-8} Millimol)
Ag^{1+}	1·13 Å [1])	$3{\cdot}73 \cdot 10^{-6}$	2·572
Ag	1·44 Å [1])	$2{\cdot}30 \cdot 10^{-6}$	2·361
Pb^{2+}	1·32 Å [1])	$2{\cdot}73 \cdot 10^{-6}$	2·436
Pb	1·74 Å [1])	$1{\cdot}57 \cdot 10^{-6}$	2·197

Aus der Kurve IV ergibt sich, daß der experimentell gefundene Sättigungswert zwischen den beiden für die Sättigung mit Ag^{1+}-Ionen bzw. mit Ag-Atomen berechneten Werten liegt. Auf diesen Umstand wird am Schluß dieser Arbeit noch kurz eingegangen.

Art der Adsorption. Um über die Art der Adsorption Aufklärung zu erhalten, soll zunächst der Gehalt der Lösung an chemischen Verbindungen bzw. Ionen betrachtet werden. Bei den Systemen I, II und III haben wir stets eine Lösung von Bleichlorid in 0·1 norm. Salzsäure vor uns. Die Lösung ist also an H-Ionen und an Cl-Ionen 0·1 mol. (Ionenaktivität 0·08) und, da in dieser Lösung der Anteil der Konzentration an Pb^{2+}-Ionen etwa 0·1 bzw. an $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen 0·9 beträgt [2]), an Pb^{2+}-Ionen etwa $3 \cdot 10^{-4}$ oder weniger molar und an $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen etwa $3 \cdot 10^{-3}$ oder weniger molar. Oder mit anderen Worten, setzen wir die jeweilige Konzentration der Pb^{2+}-Ionen in Lösung gleich 1, dann findet sich weiterhin in der Lösung die jeweils etwa neunfache Menge an $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen und eine mindestens dreihundertfache Menge an H- und an Cl-Ionen. In der Lösung liegt also stets dieselbe Menge von H-Ionen und praktisch auch von Cl-Ionen vor, und zwar in jedem Falle in sehr großem Überschuß gegenüber den Bleiionen. Verschieden in den Lösungen sind nur die Bleimengen, also die Mengen an Pb^{2+}-Ionen und $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen.

Als Art der Adsorption in dieser Ionenlösung müssen wir eine Ionenadsorption an der Metalloberfläche annehmen. Und da eine merkliche Trennung der Ladungen bei der Adsorption unmöglich ist, liegt hier eine äquivalente Adsorption vor, d. h. Anionen und Kationen werden in äquivalenter Menge aufgenommen, wie dies schon von v. Euler experimentell gefunden wurde [3]).

Es war also hier nicht ohne weiteres zu entscheiden, auf welche Weise die Adsorption der auf dem Metallblech gefundenen Blei-

[1]) O. Hassel, Kristallchemie. Dresden und Leipzig: Steinkopff 1934. S. 12.
[2]) O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 21. [3]) H. v. Euler, Z. Elektrochem. **28** (1922) 3.

mengen erfolgt war. Es konnten die gelösten Pb^{2+}-Ionen oder die in der etwa neunfachen Menge vorliegenden $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen primär adsorbiert worden sein. Es war auch denkbar, daß die in verhältnismäßig großem Überschuß vorliegenden H-Ionen (bzw. Cl-Ionen) primär adsorbiert wurden, die dann sekundär die $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen (bzw. Pb^{2+}-Ionen) nach sich gezogen haben.

Eine Entscheidung in dieser Frage war zu erhoffen durch einen Vergleich der adsorbierten Mengen mit denen von Adsorptionssystemen, bei denen einerseits die gelöste Bleimenge praktisch ausschließlich in Form von $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen vorliegt und andererseits auch die Konzentration der H-Ionen stark vergrößert ist. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden zwei Adsorptionssysteme untersucht, wobei wieder die Adsorption einmal auf einem mehr und einmal auf einem weniger edlen Metall erfolgte. Dabei wurden die Metallbleche 120 Minuten lang in den Lösungen gedreht.

Tabelle 5. V. Adsorption von Blei an Silber in 12%iger Salzsäure im H_2-Strom bei 20°.

mg in der Ausgangslösung (1·5 cm³) gelöst	% adsorbiert auf 1·377 cm² ausgemessener Metalloberfläche (geschmirgelt)	a Millimol adsorbiert auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche	c Mol im Liter in der Restlösung	log a (in 10^{-8} Millimol)	log c (in 10^{-8} Mol im Liter)
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·047	$6{\cdot}53 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$	— 1·185	2·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·075	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$	— 0·983	2·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·082	$1{\cdot}14 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$	— 0·943	2·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	0·0645	$8{\cdot}95 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$	— 1·048	2·508
Mittelwert	0·067	$9{\cdot}30 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$	— 1·032	2·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	0·048	$6{\cdot}66 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	— 0·177	3·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	0·086	$1{\cdot}19 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	0·076	3·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	0·092	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	0·107	3·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	0·0654	$9{\cdot}08 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	— 0·042	3·508
Mittelwert	0·073	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	0·004	3·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$	0·045	$6{\cdot}25 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	0·796	4·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$	0·065	$9{\cdot}03 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	0·956	4·508
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$	0·108	$1{\cdot}50 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·176	4·508
Mittelwert	0·073	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·004	4·508
1·0	0·063	$8{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·942	5·508
1·0	0·076	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	2·021	5·508
1·0	0·058	$8{\cdot}05 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·906	5·508
Mittelwert	0·066	$9{\cdot}10 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·962	5·508

Bei dem folgenden System war die Gleichgewichtsmenge von Ni^{2+}-Ionen vor Beginn des Versuches der Lösung zugefügt worden, indem in 1·5 cm³ 12%iger Salzsäure ein Nickelblech 120 Minuten gedreht wurde und dann in dieser Lösung die zur Trockene eingedampfte Mischung aus der gewünschten Bleichloridmenge und dem Thorium B gelöst wurde.

Bei beiden Adsorptionssystemen wird also unabhängig vom System und von den in der Lösung vorliegenden Bleimengen stets etwa 0·07% von dem unedleren Metall adsorbiert. Dabei befinden sich in den Lösungen bei den beiden Systemen V und VI folgende Ionen. Die 12%ige Salzsäure ist an H-Ionen und an Cl-Ionen 3·48 mol. Der Konzentrationsanteil an Pb^{2+}-Ionen ist etwa 10^{-7} gegenüber dem an $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen, d. h. es liegt die gesamte gelöste Bleimenge praktisch als $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen vor, und zwar bis zu etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mol. Während bei System VI die Lösung noch zusätzlich $9 \cdot 10^{-3}$ mol. an Ni^{2+}-Ionen ist[1]), sind beim System V in der Lösung die H-Ionen die einzigen Kationen.

Tabelle 6. VI. Adsorption von Blei an Nickel in 12%iger Salzsäure im H_2-Strom bei 20°.

mg in der Ausgangslösung (1·5 cm³) gelöst	% adsorbiert auf 1·377 cm² ausgemessener Metalloberfläche (geschmirgelt)	a Millimol absorbiert auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche	c Mol im Liter in der Restlösung	log a (in 10^{-8} Millimol)	log c (in 10^{-8} Mol im Liter)
$1·0 \cdot 10^{-3}$	0·073	$1·01 \cdot 10^{-9}$	$3·22 \cdot 10^{-6}$	— 0·996	2·508
$1·0 \cdot 10^{-3}$	0·0606	$8·42 \cdot 10^{-10}$	$3·22 \cdot 10^{-6}$	— 1·075	2·508
Mittelwert	0·067	$9·30 \cdot 10^{-10}$	$3·22 \cdot 10^{-6}$	— 1·032	2·508
$1·0 \cdot 10^{-2}$	0·071	$9·86 \cdot 10^{-9}$	$3·22 \cdot 10^{-5}$	— 0·006	3·508
$1·0 \cdot 10^{-2}$	0·0513	$7·12 \cdot 10^{-9}$	$3·22 \cdot 10^{-5}$	— 0·148	3·508
Mittelwert	0·061	$8·48 \cdot 10^{-9}$	$3·22 \cdot 10^{-5}$	— 0·072	3·508
$1·0 \cdot 10^{-1}$	0·18	$3·48 \cdot 10^{-7}$	$3·22 \cdot 10^{-4}$	1·542	4·508
$1·0 \cdot 10^{-1}$	0·108	$1·50 \cdot 10^{-7}$	$3·22 \cdot 10^{-4}$	1·176	4·508
$1·0 \cdot 10^{-1}$	0·0643	$8·93 \cdot 10^{-8}$	$3·22 \cdot 10^{-4}$	0·951	4·508
Mittelwert	0·117	$1·62 \cdot 10^{-7}$	$3·22 \cdot 10^{-4}$	1·210	4·508
1·0	0·055	$7·63 \cdot 10^{-7}$	$3·22 \cdot 10^{-3}$	1·883	5·508
1·0	0·0574	$7·97 \cdot 10^{-7}$	$3·22 \cdot 10^{-3}$	1·902	5·508
1·0	0·072	$1·00 \cdot 10^{-6}$	$3·22 \cdot 10^{-3}$	2·000	5·508
Mittelwert	0·061	$8·48 \cdot 10^{-7}$	$3·22 \cdot 10^{-3}$	1·928	5·508

[1]) O. Erbacher, a. a. O.

Nun werden im allgemeinen Säuren stärker adsorbiert als ihre Salze. Es wird also durch einen Zusatz von *H*-Ionen zu einem Salz mit gleichem Anion eine beträchtliche Steigerung der sekundären Adsorption der betreffenden Anionen bewirkt. Wir haben bei den Adsorptionssystemen V und VI eine fünfunddreißigmal größere *H*-Ionenkonzentration gegenüber den Systemen I bis III. Wenn also die $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen (bzw. Pb^{2+}-Ionen) bei den Systemen I bis III sekundär durch die primär adsorbierten *H*-Ionen (bzw. *Cl*-Ionen) mitgenommen worden wären, so müßte bei den Systemen V und VI eine noch viel größere Bleimenge adsorbiert worden sein. Das Gegenteil ist der Fall. Und zwar wird bei den Systemen V und VI von den mit den *Cl*-Ionen konkurrierenden $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen, unabhängig von ihrer Menge, stets nur 0·07 % adsorbiert. Dabei ist die Konzentration des komplexen Bleianions in jedem Fall viel kleiner als die des Chloranions. Die Konstanz des geringen Hundertsatzes der adsorbierten Bleimenge macht den Schluß zwingend, daß es sich hierbei um das sekundäre Mitführen durch die primär adsorbierten Kationen in der Lösung handelt, nämlich durch die in stets gleicher Konzentration vorliegenden *H*-Ionen (bei System V die einzigen Kationen). Diese *H*-Ionen nehmen stets die äquivalente Menge von Anionen mit, also die entsprechende Menge von *Cl*-Ionen und durch Austausch auch einen stets gleichen Hundertsatz von $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen, unabhängig von der gelösten Menge, entsprechend dem stets gleichen Anteil, der infolge Diffusion an die Grenzfläche gelangt.

Die bei den Systemen I bis III gefundenen meist viel höheren Hundertsätze an adsorbiertem Blei müssen also nach dem vorausgehenden auf eine primäre Adsorption der in der Lösung vorliegenden Pb^{2+}-Ionen zurückgeführt werden. Hier kommt also eine maßgebliche Adsorption von *H*-Ionen, die einen merkbaren Betrag von $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen mit sich führen würden, nicht in Betracht. Es bestätigt sich also auch in diesen Fällen die Regel, daß vielwertige Kationen im allgemeinen stärker adsorbiert werden als die einwertigen.

Bei dem System III hat die Lösung noch zusätzlich einen Gehalt an Nickel, und zwar ist sie an Ni^{2+}-Ionen $5{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ mol. Der Gehalt der Lösung an Pb^{2+}-Ionen ist dagegen stets niedriger (bis zu etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mol.). Trotzdem nun beide Ionenarten zwei Ladungen besitzen, sieht es so aus, als wenn die Pb^{2+}-Ionen bei der Adsorption nicht von den Ni^{2+}-Ionen, also den Ionen des abscheidenden Metalles verdrängt werden.

Die Ionenadsorption findet also sowohl an einem edlen Metall (Silber) als auch an einem weniger edlen Metall (Nickel) in gleicher Weise statt, wobei primär stets die Kationen adsorbiert werden. Aus diesem Grunde kann hier die Adsorptionskraft nicht zum NERNSTschen Lösungsdruck in Beziehung[1]) gebracht werden, sondern es müssen in jedem Fall negative Ladungen an der Metalloberfläche angenommen werden, um die Adsorption der Kationen zu ermöglichen. Man darf dabei wohl an die Vorstellung über die metallische Bindung denken, wonach bei den Metallen positive Teilchen in einer Wolke von Elektronen schweben.

Aus der Kurve IV ergibt sich die Tatsache, daß die primär erfolgende Adsorption der Kationen bei einer genügenden Menge in Lösung zu einer vollständigen Bedeckung der Metalloberfläche mit Kationen führt. Um dies zu ermöglichen, müssen die vorher besprochenen negativen Ladungen in jedem Fall in hinreichender Menge an der Metalloberfläche vorliegen. Da also im Falle der Sättigung praktisch die gesamte Fläche durch die Metallkationen besetzt wird, kann man schließen, daß die Kationen nicht in hydratisiertem Zustande an der Metalloberfläche adsorbiert werden, und weiterhin, daß, jedenfalls bei der Sättigung, weniger leicht adsorbierbare Kationen oder sekundär adsorbierbare Anionen neben den leichter adsorbierbaren Kationen unmittelbar an der Metalloberfläche nicht bestehen können.

Der schon oben erwähnte Umstand, daß der Sättigungswert bei Kurve IV etwas geringer ist als die auf der absoluten Metalloberfläche an sich unterzubringende Menge der Metallkationen, kann, wenn man dies durch diese eine Versuchsreihe als gesichert betrachten will, auf verschiedene Einflüsse zurückgeführt werden, von denen ich einen erwähnen möchte.

Bekanntlich ist der scheinbare Radius eines Kations kleiner als der des neutralen Atoms. Ist nun ein Kation an der Oberfläche des Metalles adsorbiert, so bewirken die infolge Influenzladung an der Oberfläche des Metalles befindlichen Elektronen eine Schwächung des Kernfeldes des adsorbierten Ions, was wiederum eine Vergrößerung des Ionenradius zur Folge hat. Das adsorbierte Ion muß demnach einen Radius besitzen, dessen Größe zwischen dem Radius des Ions und dem des neutralen Atoms liegt.

[1]) H. v. EULER, a. a. O.

Unmittelbare Gleichgewichtsverschiebung infolge Metallionenadsorption an Platin.

Über die Größe der aktiven Stellen von Edelmetallen.

Von

Otto Erbacher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie. Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 38.)

Bei der Adsorption von Blei aus starker Salzsäure an Platin wird durch eine besondere Adsorptionskraft an den aktiven Stellen das Gleichgewicht in der Lösung $[PbCl_4]^{2-} + 2H^{1+} \rightleftarrows Pb^{2+} + 4Cl^{1-} + 2H^{1+}$ weitgehend nach rechts verschoben, indem es zu einer primären Adsorption von Pb^{2+}-Ionen kommt, deren Gleichgewichtskonzentration in der Lösung nur 10^{-7} beträgt. Aus einem Vergleich der Adsorption an poliertem und an geschmirgeltem Platin ergibt sich, daß bei mehreren aneinander grenzenden aktiven Stellen noch eine zusätzliche Verstärkung dieser Adsorption eintritt, und weiterhin, daß die aktiven Stellen selbst von atomarer Größe sind.

Taucht man in eine Lösung von Bleichlorid in starker (12%iger) Salzsäure ein edleres Metall z. B. Silber ein — das Eigenpotential des Metalles gegenüber der Lösung muß stets edler sein als das der Pb^{2+}-Ionenkonzentration entsprechende Eigenpotential von Blei — so erfolgt auf der Metalloberfläche eine Abscheidung von Blei durch sekundäre Adsorption, indem primär H-Ionen adsorbiert werden, die dann sekundär die äquivalente Menge an Cl-Ionen und $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen mitnehmen (siehe voranstehende Arbeit!). Daß in diesem Falle die Adsorption des Bleies auf die angegebene Weise vor sich geht, konnte aus zwei dabei obwaltenden Umständen gefolgert werden. Der erste Umstand ist der, daß in der Lösung als Kationen praktisch nur die H-Ionen der 3·48 mol. Salzsäure vorliegen. Denn in dieser starken Salzsäure liegt das Bleichlorid praktisch vollständig als $[PbCl_4]^{2-}$-Ion vor, der Anteil von Pb^{2+}-Ionen beträgt nur etwa 10^{-7}. Da primär Kationen adsorbiert werden, kommen hier also nur H-Ionen in Frage. Der zweite Umstand, der für eine sekundäre Adsorption der $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen spricht, ist folgender. Unabhängig von der gelösten Bleichloridmenge wird immer derselbe Hundertsatz an Metalloberflächen gleicher Größe adsorbiert. Dies steht in Übereinstimmung damit, daß die H-Ionenkonzentration in der Lösung immer

dieselbe ist, also auch immer dieselbe Kationenmenge primär adsorbiert wird, die dann die äquivalente Menge an Anionen sekundär mitnimmt, also *Cl*-Ionen, und in großem Unterschuß $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen, entsprechend dem Betrage, der durch Diffusion aus der Lösung an die Metalloberfläche gelangt.

Adsorptionskraft aktiver Stellen. Zweck dieser Arbeit war nun eine Untersuchung darüber, ob die Adsorption von Blei aus starker Salzsäure qualitativ und quantitativ genau so verläuft, wenn man die Adsorption an einem mit sogenannten „aktiven Stellen" ausgezeichneten Edelmetall wie Platin stattfinden läßt. Die Adsorptionen wurden sowohl an polierten als auch an geschmirgelten Platinblechen[1]) durchgeführt, da durch einen solchen Vergleich vornehmlich Unterschiede im Adsorptionsverhalten zu erhoffen waren. Nun muß man beim Platin, insbesondere beim polierten Platin, wegen der Art der Herstellung von Fall zu Fall mit einer gewissen Schwankung in der Größe der aktiven Fläche rechnen. Zur Erzielung brauchbarer Vergleichswerte der adsorbierten Mengen ist es deshalb notwendig, Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Adsorptionen zu gewinnen.

Die Ausführung der Versuche geschah in der schon beschriebenen Weise (siehe voranstehende Arbeit!), wobei jedes Platinblech 120 Minuten in der Lösung gedreht wurde. Auch hier wurde der Stiel des Bleches auf etwa eingedunstete Lösungströpfchen hin, die vom Durchperlen des Wasserstoffes herrühren konnten, kontrolliert.

Die erhaltenen Adsorptionsergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Bei Betrachtung der in der Tabelle enthaltenen Mittelwerte der adsorbierten Hundertsätze sieht man, daß die aus der Lösung adsorbierte Bleimenge mit abnehmender Bleimenge in Lösung beim polierten Platin von 0·04 bis 0·9% und beim geschmirgelten sogar von 0·1 bis 21% ansteigt. Wir haben also hier im Gegensatz zur Kurve *A* in der Figur, bei der unabhängig von der gelösten Menge immer derselbe Hundertsatz adsorbiert wird, ein starkes Abfallen des adsorbierten Hundertsatzes mit der Zunahme der gelösten Bleimengen. Wir müssen demnach beim Platin gegenüber den bisher untersuchten Metallen Silber und Nickel eine neue Art von Adsorp-

[1]) Über die Vorbehandlung vgl. O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 145.

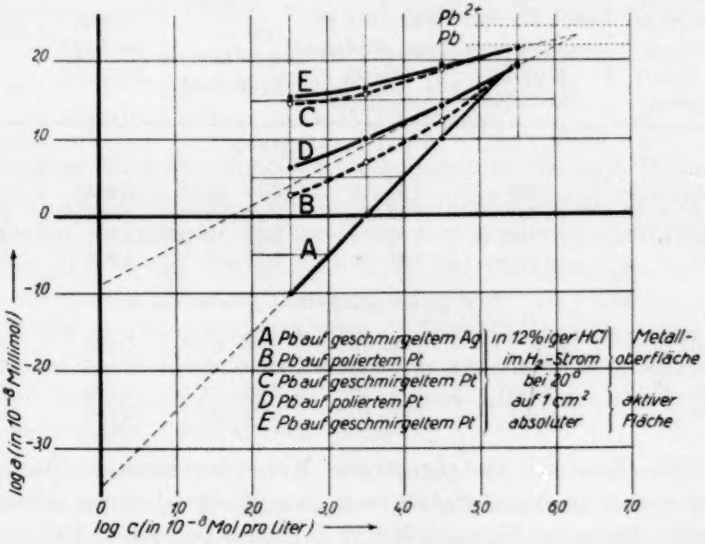
Tabelle 1.

Adsorption von Blei aus 12%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20° an poliertem und geschmirgeltem Platin (ausgemessen 1·377 cm²).

mg in der Ausgangslösung (1·5 cm³) gelöst	% adsorbiert auf 1·377 cm² ausgemessener Oberfläche: poliertes Blech	geschmirgeltes Blech
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	0·525	8·28
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	0·792	22·92
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	0·492	25·84
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	0·458	23·70
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	1·368	25·78
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	1·294	—
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	1·391	—
Mittelwert:	0·903	21·3
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·255	1·53
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·254	1·31
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·298	4·55
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·174	2·82
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·226	4·05
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	—	3·00
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	—	3·87
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	—	1·97
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	—	1·05
Mittelwert:	0·241	2·68
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0570	0·501
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0474	0·575
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0980	0·610
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0860	0·630
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·149	0·650
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0560	0·520
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0580	0·430
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0645	—
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0880	—
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0990	—
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0660	—
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·102	—
Mittelwert:	0·0809	0·559
1·00	0·0900	0·0798
1·00	0·0600	0·105
1·00	0·0500	0·103
1·00	0·0370	0·082
1·00	0·0820	0·085
1·00	0·0301	0·100
1·00	0·0230	0·108
1·00	0·0290	0·083
1·00	0·0490	0·088
1·00	0·0360	0·092
1·00	0·0220	0·155
1·00	0·0250	0·114
1·00	—	0·103
1·00	—	0·0998
1·00	—	0·124
Mittelwert:	0·0444	0·101

tionskraft annehmen, die fähig ist, an Stelle der an gewöhnlichen Metallen stattfindenden sekundären Adsorption der komplexen Metallanionen aus der gleichen Lösung eine primäre Adsorption der Kationen desselben Metalles zu bewirken. Da aber das Verhältnis der Pb^{2+}-Ionen zu den $[PbCl_4]^{2-}$-Ionen in der Lösung an sich nur etwa 10^{-7} beträgt, muß also das stärker adsorbierbare Pb^{2+}-Ion an der Platinoberfläche bevorzugt gebildet werden. Oder mit anderen Worten, das in der Lösung herrschende Gleichgewicht $[PbCl_4]^{2-} + 2H^{1+} \rightleftarrows Pb^{2+} + 4Cl^{1-} + 2H^{1+}$ wird an der Platinoberfläche weitgehend nach rechts verschoben. Daß die jeweils vorhandene äußerst geringe Kationenmenge durch die besonders kräftige primäre Adsorption am Platin und die dadurch bedingte längere Verweilzeit dem

Gleichgewicht Komplexanion:Kation $=1:10^{-7}$ in der Lösung immer wieder entzogen wird und so die Kationen an der Platinoberfläche angehäuft werden, dafür ist beweisend die Tatsache, daß am Platin aus 12%iger Salzsäure ein noch größerer Hundertsatz des Bleies als Kationen adsorbiert wird als an dem gleichfalls edlen Silber aus 0·1 norm. Salzsäure, in der noch volle 10% des gelösten Bleies als Pb^{2+}-Ionen vorliegen. Denn dadurch wird eine Erklärung der gesteigerten Kationenadsorption am Platin aus 12%iger Salzsäure etwa durch Annahme einer Vermehrung der Kationen in der Lösung infolge Katalyse an den aktiven Stellen des Platins hinfällig.



Wenn diese besondere Adsorptionskraft, die also eine unmittelbare Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes zur Folge hat, ganz allgemein an das Edelmetall Platin gebunden wäre, so müßte man beim polierten und geschmirgelten Platin entsprechend dem Unterschied der beiden absoluten Oberflächen affine Adsorptionskurven erhalten, d. h. die log a bis log c-Geraden müßten zueinander streng parallel verlaufen, der Exponent $1/n$ müßte also für die beiden Adsorptionsisothermen den gleichen Wert haben. Und wenn wir die am polierten und geschmirgelten Platin adsorbierten Bleimengen auf 1 cm² absolute Metalloberfläche umrechnen, so müßten dann die beiden Adsorptionskurven zusammenfallen.

In der folgenden Tabelle 2 sind die Mittelwerte der adsorbierten Bleimengen aus der Tabelle 1 auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche umgerechnet. Da die ausgemessene Metallfläche bei den Versuchen stets 1·377 cm² betrug, erhält man die auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche adsorbierte Bleimenge durch Multiplikation mit dem Faktor 0·423 bei polierten Blechen[1]) und dem Faktor 0·287 bei geschmirgelten Blechen[2]).

Tabelle 2. Adsorption von Blei aus 12%iger Salzsäure an 1 cm² absoluter Metalloberfläche von poliertem bzw. geschmirgeltem Platin.

mg in der Ausgangslösung (1·5 cm³) gelöst	% adsorbiert auf 1·377 cm² ausgemessener Metalloberfläche	a Millimol adsorbiert auf 1 cm² absoluter Metalloberfläche	c Mol im Liter in der Restlösung	log a (in 10^{-8} Millimol)	log c (in 10^{-8} Mol im Liter)
		B poliertes Blech			
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	0·903	$1{\cdot}84 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}19 \cdot 10^{-6}$	0·2655	2·504
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·241	$4{\cdot}92 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$	0·692	3·5065
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·0809	$1{\cdot}65 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·218	4·508
1·00	0·0444	$9{\cdot}08 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·958	5·508
		C geschmirgeltes Blech			
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	21·3	$2{\cdot}96 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}54 \cdot 10^{-6}$	1·462	2·404
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	2·68	$3{\cdot}72 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$	1·570	3·495
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	0·559	$7{\cdot}76 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$	1·890	4·505
1·00	0·101	$1{\cdot}40 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	2·146	5·508

Die oben auf die angegebene Weise berechneten adsorbierten Bleimengen in Abhängigkeit von den in der Lösung gebliebenen Mengen sind in der Figur als Kurve *B* für das polierte und als Kurve *C* für das geschmirgelte Blech eingetragen. Man sieht, daß von einem Zusammenfallen der beiden Kurven keine Rede ist. Die besondere Adsorptionskraft kann also nicht durch das Edelmetall Platin an sich bedingt sein, sondern man wird sie den sogenannten „aktiven Stellen" auf der Platinoberfläche zuschreiben müssen.

Nun wissen wir aus der Bestimmung der absoluten aktiven Fläche von Platinblechen, daß von der absoluten Metalloberfläche beim polierten Platin 41·8% und beim geschmirgelten Platin 87·3% aktiv sind[3]). Es müssen also jetzt aus den Mittelwerten der adsor-

[1]) O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 229. [2]) O. Erbacher, a. a. O., S. 227. [3]) O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 150.

bierten Bleimengen aus der Tabelle 1, die an 1·377 cm² ausgemessener Metalloberfläche adsorbiert werden, die Bleimengen errechnet werden, die an 1 cm² absoluter aktiver Oberfläche adsorbiert werden.

Bei einem Platinblech von ausgemessen 1·377 cm² Fläche haben wir

beim polierten Platin: 2·365 cm² absolute Metalloberfläche[1])

0·991 cm² absolute aktive Fläche (entsprechend $1{\cdot}425 \cdot 10^{-6}$ mMol Wismut)[2]) und die Differenz 1·374 cm² absolute nicht aktive Fläche,

beim geschmirgelten Platin: 3·480 cm² absolute Metalloberfläche[1]),

3·038 cm² absolute aktive Fläche (entsprechend $4{\cdot}37 \cdot 10^{-6}$ mMol Wismut)[2]) und die Differenz 0·442 cm² absolute nicht aktive Fläche.

Wir berechnen also zunächst nach Kurve *A* die beim polierten und beim geschmirgelten Platin an der nicht aktiven Oberfläche adsorbierten Bleimengen. Entsprechend Kurve *A* wird aus 12%iger Salzsäure an 3·48 cm² absoluter nicht aktiver Metalloberfläche stets 0·07% der jeweils gelösten Bleimenge adsorbiert, an 1·374 cm² also 0·0276% und an 0·44 cm² somit 0·0089%. Diese Prozentzahlen werden zweckmäßig aus den nach der Adsorption am Platin in Lösung gebliebenen Bleimengen berechnet. Es ergeben sich dann die in umstehender Tabelle 3 enthaltenen Zahlen.

Es bleibt also nur noch übrig, die am aktiven Platin adsorbierten Bleimengen auf 1 cm² absolute aktive Fläche umzurechnen, was beim polierten Blech durch Division mit 0·991 und beim geschmirgelten Blech durch Division mit 3·038 geschieht. Wir erhalten schließlich die in der Tabelle 4 wiedergegebenen Werte, wobei die für das polierte Blech gewonnenen Werte mit *D* und die für das geschmirgelte Blech geltenden Werte mit *E* bezeichnet sind.

Die auf die beschriebene Art berechneten Adsorptionswerte für 1 cm² absolute aktive Fläche sind in der Figur im logarithmischen Maßstab eingetragen, und zwar stellt die Kurve *D* die Adsorption an polierten Blechen und die Kurve *E* die an geschmirgelten Blechen dar.

---

[1]) O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 227 bzw. 229.
[2]) O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 146 bzw. 147.

Tabelle 3. Am nicht aktiven und am aktiven Platin adsorbierte Bleimengen bei 1·377 cm² ausgemessener Platinoberfläche.

mg in der Ausgangslösung (1·5 cm³) gelöst	mg adsorbiert an 1·377 cm² ausgemessener Metalloberfläche	mg in Lösung geblieben	mg am nichtaktiven Platin adsorbiert (0·027 % bzw. 0·0089 % von c)	mg am aktiven Platin adsorbiert (b—d)
a	b	c	d	e
		Poliertes Blech		
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	$9{\cdot}03 \cdot 10^{-6}$	$9{\cdot}91 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}34 \cdot 10^{-7}$	$8{\cdot}76 \cdot 10^{-6}$
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	$8{\cdot}09 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}99 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$
1·00	$4{\cdot}44 \cdot 10^{-4}$	1·00	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$
		Geschmirgeltes Blech		
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	$21{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}87 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}73 \cdot 10^{-3}$	$8{\cdot}66 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	$5{\cdot}59 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}94 \cdot 10^{-2}$	$8{\cdot}85 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}50 \cdot 10^{-4}$
1·00	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$	$9{\cdot}99 \cdot 10^{-1}$	$8{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}21 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4. Adsorption von Blei aus 12%iger Salzsäure an 1 cm² absoluter aktiver Fläche von poliertem bzw. geschmirgeltem Platin.

mg in der Ausgangslösung (1·5 cm³) gelöst	a Millimol adsorbiert auf 1 cm² absoluter aktiver Fläche	c Mol im Liter in der Restlösung	$\log a$ (in 10^{-8} Millimol)	$\log c$ (in 10^{-8} Mol im Liter)
D $1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}27 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}19 \cdot 10^{-6}$	0·630	2·504
E $1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}38 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}54 \cdot 10^{-6}$	1·529	2·405
D $1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	1·017	3·508
E $1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}25 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$	1·628	3·497
D $1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}60 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	1·415	4·508
E $1{\cdot}00 \cdot 10^{-1}$	$8{\cdot}73 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$	1·941	4·505
D 1·00	$8{\cdot}15 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	1·911	5·508
E 1·00	$1{\cdot}46 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	2·164	5·508

Wir betrachten zunächst die den niedrigsten Adsorptionswerten entsprechende Kurve *D* für polierte Bleche, und zwar vorerst nur das obere Stück der Kurve, das eine logarithmische Gerade darstellt. Diese Gerade besitzt einen Neigungswinkel von 27·5°, $1/n$ ist demnach 0·52 und a entspricht 0·1289. Vergleichen wir diese Werte wieder mit den der Kurve *A* entsprechenden Werten $1/n = 1$ und $a = 0{\cdot}000316$, die ja die Adsorption an gewöhnlichen Metalloberflächen wiedergeben, so ergibt sich auch daraus wieder die Wirksamkeit

einer anderen, stärkeren Adsorptionskraft der aktiven Stellen des Platins, die zu einer unmittelbaren Gleichgewichtsverschiebung in der Lösung führt.

Verstärkung der Adsorptionskraft aktiver Stellen. Verfolgen wir den Verlauf der Kurve *D* noch weiter zurück, so bemerken wir ein Abbiegen der logarithmischen Geraden in horizontaler Richtung. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer Verstärkung der Adsorptionskraft bei abnehmender Ionenmenge in der Lösung. Qualitativ in der gleichen Richtung, quantitativ jedoch in noch viel ausgeprägterem Maße trifft diese Verstärkung der Adsorptionskraft bei der Kurve *E* zu. Da sich beide Kurven auf 1 cm^2 absolute aktive Fläche beziehen, müßte Kurve *E* mit *D* identisch sein. Wir stellen jedoch fest, daß ein ganz erheblicher Unterschied zwischen den an 1 cm^2 absoluter aktiver Fläche adsorbierten Bleimengen beim polierten und beim geschmirgelten Platin besteht. Es kommt also in qualitativ gleicher Weise bei den beiden Kurven *D* und *E* zusätzlich zu der besonderen wirksameren Adsorptionskraft, für die wir wohl die aktiven Stellen verantwortlich machen müssen, auf irgendeine Weise noch eine besondere Verstärkung dieser Adsorptionskraft hinzu.

Worauf ist nun diese zusätzliche Verstärkung der Adsorptionskraft der aktiven Stellen zurückzuführen? Einen Hinweis in dieser Frage erhalten wir, wenn wir den Verlauf der beiden Kurven *D* und *E*, die ja, wenn nur die Zahl der aktiven Stellen eine Rolle spielen würde, identisch sein müßten, mit der auf elektrochemischem Wege bereits festgestellten[1]) Häufigkeit der aktiven Stellen auf der Metalloberfläche beim polierten bzw. beim geschmirgelten Platin in Vergleich ziehen. Man sieht dann, daß die Abweichung der beiden Kurven *D* und *E* von der Isotherme mit dem Faktor $1/n = 0{\cdot}52$ um so größer ist, je größer die Anzahl der noch unbesetzten, auf der Metalloberfläche aneinanderliegenden aktiven Stellen ist. Beim polierten Blech sind $41{\cdot}8\,\%$ der absoluten Platinoberfläche aktiv und beim geschmirgelten Blech $87{\cdot}3\,\%$. Und zwar werden die aktiven Stellen auf der Metalloberfläche nicht in gleichen Abständen voneinander liegen, sondern nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unregelmäßig verstreut sein. Während somit beim geschmirgelten Platinblech fast über die gesamte Metalloberfläche immer mehrere aktive Stellen aneinander grenzen und sich gegenseitig berühren, wird dasselbe beim

[1]) O. Erbacher, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 150.

polierten Platinblech viel seltener der Fall sein. Gerade diese sich gegenseitig berührenden aktiven Stellen werden aber bevorzugt durch die Adsorption abgedeckt. Es ist deshalb erklärlich, daß beim polierten Platin (Kurve *D*) die durch das Zusammenwirken mehrerer benachbarter aktiver Stellen hervorgerufene Verstärkung der Adsorptionskraft bereits bei mittlerer Konzentration der Ionen in der Lösung nicht mehr in Erscheinung tritt, eben weil bei dieser Konzentration alle Nester sich gegenseitig berührender aktiver Stellen durch adsorbierte Ionen bereits bedeckt sind. Beim geschmirgelten Platin dagegen sind fast 90% der Oberfläche von aktiven Stellen eingenommen. Deshalb wird sich hier (Kurve *E*) die eben genannte Verstärkung der Adsorptionskraft auch noch bei viel größerer Konzentration der Ionen in Lösung zeigen. Der bei zunehmender Ionenkonzentration abnehmende Verstärkungseffekt wird mit zunehmender Bedeckung um so länger bemerkbar bleiben, die Kurve *E* sich also mit Kurve *D* nicht decken, je kleiner die Ausdehnung der Nester von aktiven Stellen bzw. die Größe der aktiven Stellen selbst ist. Man sieht in der Figur, daß sich die beiden Kurven *D* und *E* erst in dem Gebiet der Sättigung der absoluten aktiven Fläche mit adsorbierten Bleimengen berühren. Dies dürfte beweisend dafür sein, daß die sogenannten „aktiven Stellen" am Platin von atomarer Größe sind.

Über die Geschwindigkeit des Wasserstoffatom-Austausches von Aceton in verdünnter wässeriger Natronlauge.

Von

W. D. Walters[1]) und K. F. Bonhoeffer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 7. 38.)

Es wird die Geschwindigkeit des Einbaues von Deuterium in Aceton aus Lösungen von Natriumhydroxyd in H_2O/D_2O-Gemischen studiert. Die Geschwindigkeit ist der Hydroxylionenkonzentration proportional. Das Anwachsen der Einbaugeschwindigkeit mit wachsendem D-Gehalt der Lösung wird quantitativ verfolgt und der Wert für 100% D_2O ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich (berechnet für 1 norm. OD^--Ionenlösung) zu 14·5 min^{-1}. Dieser Wert wird mit der Dawsonschen Katalysenkonstante für die Jodierung in H_2O verglichen.

In einer vorangehenden Arbeit über Enolisierung und Aldolkondensation[2]) haben wir gefunden, daß die Aldolbildung aus Acetaldehyd in schwerem Wasser ohne Einbau von Deuterium vor sich geht, und daraus geschlossen, daß die Kondensationsgeschwindigkeit gleich der Ionisierungsgeschwindigkeit des Acetaldehyds in der Methylgruppe ist. Gleichzeitig ergab sich aber, daß bei der Kondensation des Acetons zu Diacetonalkohol die Verhältnisse anders liegen. Hier ist die durch die Hydroxylionen katalysierte Diacetonalkoholbildung langsamer als die durch Hydroxylionen katalysierte Jodierung des Acetons; d. h. die Kondensationsgeschwindigkeit ist langsamer als die Ionisierung des Acetons, wenn man voraussetzt, daß die Jodierungsgeschwindigkeit nicht größer als die Ionisierungsgeschwindigkeit ist. Diese Voraussetzung kann aber nach den Arbeiten von Lapworth[3]), Dawson[4]) und Pedersen[5]) als gesichert angesehen werden. Dagegen kann es nicht als völlig gesichert gelten, daß die Jodierungsgeschwindigkeit gleich der Ionisierungsgeschwindigkeit ist. Es könnte sein, daß sich das Ionisationsgleichgewicht mit

[1]) Wm. R. Warner Fellow of the Johns Hopkins University. [2]) K. F. Bonhoeffer und W. D. Walters, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 441. [3]) Lapworth, J. chem. Soc. London **85** (1904) 30. [4]) H. M. Dawson und A. Key, J. chem. Soc. London **1928**, 543 (und auch frühere Arbeiten). [5]) K. J. Pedersen, J. physic. Chem. **38** (1934) 581.

der Ketonform des Acetons verhältnismäßig schnell einstellt und dann das Ion erst langsam in eine Form übergeht (z. B. undissoziiertes Enol), die, wenn sie erst gebildet ist, sofort Jod addiert. Wenn dies auch unwahrscheinlich ist und man vermuten wird, daß die Abdissoziationsgeschwindigkeit des Protons aus der Methylgruppe die Jodierungsgeschwindigkeit (und auch die Bildungsgeschwindigkeit des undissoziierten Enols) regelt, so schien es doch wünschenswert, die Ionisierungsgeschwindigkeit des Acetons auf einem unmittelbareren Weg zu messen als durch die Jodierung. Bei optisch aktiven Ketonen bietet sich hier manchmal die Möglichkeit, die Racemisierungsgeschwindigkeit zu verfolgen. Im Falle des Acetons bleibt nur der Ausweg, die hydroxylionenkatalysierte Deuteriumaufnahme in schwerem Wasser zu bestimmen. Qualitativ ist diese bereits seit einer Reihe von Jahren bekannt[1]), und es liegen auch quantitative Geschwindigkeitsmessungen vor[2]), aber unter Bedingungen (hohe Acetonkonzentrationen), in denen ein Vergleich mit den vorliegenden Jodierungsmessungen nicht möglich ist und die theoretisch unübersichtlich sind. Zu diesen Jodierungsmessungen selbst ist zu sagen, daß die Hydroxylionenkatalyse nicht in reiner Form studiert werden kann, weil das Jod in alkalischer Lösung zu Nebenreaktionen Anlaß gibt. Die Wirkung der Hydroxylionen wird auf rechnerischem Wege aus der Reaktionsgeschwindigkeit in sauren Lösungen ermittelt, in denen außer Hydroxylionen noch Wasserstoffionen und eventuell andere Ionen katalysieren. Dawson hat verschiedene Wege eingeschlagen, um so die Katalysenkonstante der Hydroxylionen zu bestimmen, und wohl in der Größenordnung, aber nicht quantitativ gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten in Pufferlösungen[3]) berechnete er die Konstante für 1 norm. OH^--Konzentration zuerst[4]) zu $k_{OH^-} = 37\ \text{min}^{-1}$ und später[5]) $25\ \text{min}^{-1}$.

---

[1]) K. F. Bonhoeffer und R. Klar, Naturwiss. **22** (1934) 45. R. Klar, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335. K. Schwarz und H. Steiner, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 153. J. O. Halford, L. C. Anderson und J. R. Bates, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 491. [2]) J. O. Halford, L. C. Anderson, J. R. Bates und R. D. Swisher, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1663. [3]) Der aus der autokatalysierten Beschleunigung der Jodierung für 1 norm. OH^- berechnete Wert $k_{OH^-} = 73\ \text{min}^{-1}$ (H. M. Dawson, J. chem. Soc. London **1927**, 458) ist nicht richtig (zu hoch), wie Dawson später angibt, weil der katalytische Effekt der Wassermoleküle nicht berücksichtigt wurde. [4]) H. M. Dawson und J. S. Carter, J. chem. Soc. London **1926**, 2282. [5]) H. M. Dawson und A. Key, J. chem. Soc. London **1928**, 543.

Dieser letztere Wert wird wohl von DAWSON als der beste angesehen[1]) und ist in die Literatur übergegangen. Mit dieser Zahl wäre also die Geschwindigkeit der Deuteriumaufnahme zu vergleichen.

Ausführung der Versuche.

Reagenzien: Zu den Versuchen wurde D_2O (99·65%) der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab verwendet. Dieses wurde zweimal im Vakuum destilliert und zwischen den Ansätzen der Versuche unter Vakuum aufbewahrt, um kohlensäurefreies D_2O zu erhalten.

Für Lösungen mit 99·6%igem D-Gehalt wurde eine carbonatfreie Natronlauge aus Natrium in D_2O hergestellt. Für die anderen Versuche diente eine carbonatfreie Natriumhydroxydlösung[2]).

Aceton pro analysi von Schering-Kahlbaum wurde in allen Versuchen außer Nr. 3 verwendet. Für Nr. 3 fand Aceton pro analysi von Merck Verwendung.

Arbeitsweise: Die Natriumhydroxydlösung (10 bis 35 mg) und das schwere Wasser (etwa 0·630 g) wurden gemeinsam in Röhrchen aus Jenaer Glas eingewogen. Am einen Ende dieser Röhrchen war eine Kugel mit ungefähr 0·7 cm³ Volumen, am anderen Ende ein Normalschliff. Während des Abwägens war das Röhrchen mit einer Schliffkappe verschlossen. Zu dieser Lösung wurde 0·0740 cm³ Aceton mit einer eigens dazu hergestellten Mikropipette zugesetzt. Das Röhrchen wurde sofort an das Ende einer durch einen Hahn verschlossenen Vakuumapparatur angesetzt und mit flüssiger Luft gekühlt. Dann wurde es evakuiert, abgeschmolzen und in Wasser von 35° C unter Schütteln erwärmt. Sobald alles flüssig war, wurde es in einen Thermostaten bei 25·0° C getaucht und während der ersten 3 Minuten weiter geschüttelt. Die Zeit bis zur Erreichung der Temperatur des Thermostaten betrug etwa 2 Minuten. Um die Reaktion zu beenden, wurde das Röhrchen am Ende abgeschnitten und die Reaktionslösung mit HCl neutralisiert. Als Reaktionsdauer wurde die Zeit vom Tauchen in den Thermostaten bis zur Neutralisierung betrachtet. Es ist wichtig, daß das Abschmelzen im Vakuum geschieht; die ersten Versuche, bei denen unter Atmosphärendruck abgeschmolzen wurde, gaben wenig reproduzierbare Ergebnisse, die hier nicht angeführt werden. Schuld daran ist vermutlich die Bildung von Oxydations-

[1]) H. M. DAWSON und A. KEY, J. chem. Soc. London **1928**, 2154.

[2]) I. M. KOLTHOFF und H. MENZEL, Die Maßanalyse. Bd. II. 2. Aufl. S. 80.

oder Zersetzungsprodukten, die sauer sind und die schwache Alkalität der Versuchslösungen verändern.

Zur Abtrennung des Acetons[1]) wurde Luft mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch die wässerige Acetonlösung gesaugt. Dieses Luft—Aceton—Wasser-Gemisch wurde durch zwei mit Calciumchlorid zu zwei Drittel gefüllten Flaschen geleitet. (Das $CaCl_2$ war vorher mit CO_2 gesättigt worden.) Die erste Flasche mit 150 cm^3 Inhalt befand sich auf Zimmertemperatur, die zweite mit 100 cm^3 wurde mit Eis gekühlt. Das Calciumchlorid in der ersten Flasche wurde nach je zwei Versuchen gewechselt, das in der zweiten Flasche nach je vier Versuchen. Zwischen jedem Versuch wurde außerdem immer 30 Minuten lang die ganze Apparatur evakuiert. Das Aceton wurde in einer Falle mit flüssiger Luft auskondensiert. Bei diesem Verfahren geht natürlich ein Teil des Acetons (etwa 25%) verloren, was aber für das Verfahren unwesentlich ist. Eine Probe davon wurde nach dem bei G. Günther[2]) beschriebenen Verfahren verbrannt. Eine zweite Probe wurde weiter mit $CuSO_4$ getrocknet und dann verbrannt. In beiden Fällen wurde das Verbrennungswasser zurückdestilliert und nochmals mit Sauerstoff über erhitztes Platin geschickt. Der D-Gehalt des Verbrennungswassers wurde nach der Methode von P. Harteck[3]) bestimmt.

Zur Kontrolle des Verfahrens wurde in einem Versuch 0·074 cm^3 schweres Aceton, dessen Verbrennungswasser 31·2% D-Gehalt ergab, mit 0·56 cm^3 D_2O gemischt und, ohne daß Austausch stattfinden konnte, nach obigem Verfahren getrennt. Der Gehalt des Verbrennungswassers des wiedergewonnenen Acetons betrug 31·8%, was eine Übereinstimmung innerhalb der Versuchsfehlergrenze bedeutet. Die geringen Unterschiede zwischen den mit $CuSO_4$ und ohne $CuSO_4$ behandelten Proben scheinen zu zeigen, daß die letzteren noch geringe Mengen Wasser enthalten haben, die durch die Unvollkommenheit des Verfahrens eingeschleppt werden. Bei einigen anfänglichen Versuchen wurde an Stelle von $CuSO_4$ entwässertes Na_2SO_4 zum Trocknen verwendet. Es ergab sich zwar ungefähr dasselbe wie bei den mit $CuSO_4$ getrockneten Proben, sie stimmten aber nicht so gut überein (die maximalen Abweichungen waren 20%), weshalb sie hier nicht mitgeteilt werden. Die Ungeeignetheit des Na_2SO_4 dürfte auf dem relativ hohen Dampfdruck seines Hydrats beruhen.

[1]) O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 119. [2]) G. Günther, Diss. Leipzig 1937. [3]) P. Harteck, Z. Elektrochem. **44** (1938) 3.

Versuchsergebnisse.

Die endgültigen Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Aceton		$OD^- + OH^-$	Zeit	At.-%		At.-%		$10^3 \cdot k'$ ber.	
	Vol.-%	Mol pro Liter	Mol pro Liter	in Min.	D-Gehalt des Wassers vor und nach Austausch		D-Gehalt des Acetons getrocknet ohne $CuSO_4$	mit $CuSO_4$	von Proben getrocknet ohne $CuSO_4$	mit $CuSO_4$
1	11·2	1·52	0·00865	32·0	99·6	95·4	45·1	47·0	18·7	19·8
2	11·3	1·54	0·00625	47·5	99·6	95·4	—	44·9	—	12·6
3	11·3	1·54	0·00599	49·0	99·6	95·3	—	46·8	—	12·9
4	11·3	1·54	0·00611	47·0	99·6	95·2	45·4	48·7	12·9	14·2
5	11·2	1·52	0·00302	86·0	99·6	95·7	41·7	42·8	6·27	6·50
6	11·6	1·58	0·00315	100·0	99·6	95·6	40·8	42·6	5·24	5·55
7	11·1	1·51	0·00142	100·3	99·6	97·7	21·1	21·6	2·36	2·43
8	11·4	1·55	0·00147	200·4	99·6	97·7	20·1	20·3	(1·12)	(1·13)
9	23·4	3·19	0·00596	52·3	97·5	86·8	42·6	44·9	10·6	11·4
10	12·7	1·73	0·00635	58·7	97·8	92·9	44·6	47·6	10·1	11·0
11	12·5	1·70	0·00612	52·2	92·6	88·7	38·9	37·7	9·44	9·07
12	11·8	1·61	0·00573	100·5	74·6	71·5	31·1	31·2	3·71	3·72
13	12·1	1·64	0·00580	87·3	51·6	50·4	12·8	12·8	1·57	1·57

In den ersten beiden Kolonnen ist die Acetonkonzentration in Volumprozent und Mol/Liter angegeben, wobei eine Volumenkontraktion von 1·5% in Rechnung gesetzt wurde. In der dritten Kolonne ist die Hydroxylionenkonzentration angegeben. Hierzu wurde in besonderen Versuchen der sehr kleine Säuregehalt des Acetons durch Titration berücksichtigt. Es ergab sich bei einer 11·3%igen Acetonlösung eine etwa 1·2%ige Erniedrigung der Hydroxylionenkonzentrationen, wenn diese etwa 0·006 mol. ist. In der vierten Kolonne ist die Versuchsdauer angegeben. Leider war es nicht möglich, die Versuche zu niederen Hydroxylionenkonzentrationen und längeren Versuchsdauern auszudehnen, weil dann die Reproduzierbarkeit schlechter wurde. In der fünften und sechsten Kolonne befindet sich der *D*-Gehalt des Wassers angegeben. Der Wert nach dem Austausch wurde aus der Deuteriumaufnahme des Acetons berechnet. Das arithmetische Mittel dieser Werte wurde als der *D*-Gehalt des Lösungsmittels während des Austausches angesehen und als Abszisse in Fig. 2 eingetragen. In der siebenten und achten Kolonne befindet sich der *D*-Gehalt des Acetons nach dem Austausch. Seine Ermittlung ist im vorangehenden Abschnitt beschrieben. Die in der neunten und zehnten

Kolonne angegebenen Werte für k' berechnen sich nach der Gleichung $\ln c_0/c_t = k' t$, wobei c_0 und c_t der H-Gehalt des Wasserstoffes im Aceton $[H/(H+D)]$ ist; c_0 ist stets 1; c_t die Konzentration zur Zeit t (=Versuchsdauer in Kolonne 4) berechne man direkt aus den Kolonnen 7 und 8. Durch k' wird zwar die Beobachtung über die Austauschgeschwindigkeit am kürzesten und unmittelbarsten wiedergegeben, um seine Bedeutung im einzelnen zu verstehen, müssen wir uns aber den Mechanismus des ganzen Prozesses vor Augen führen, was im nächsten Abschnitt geschieht.

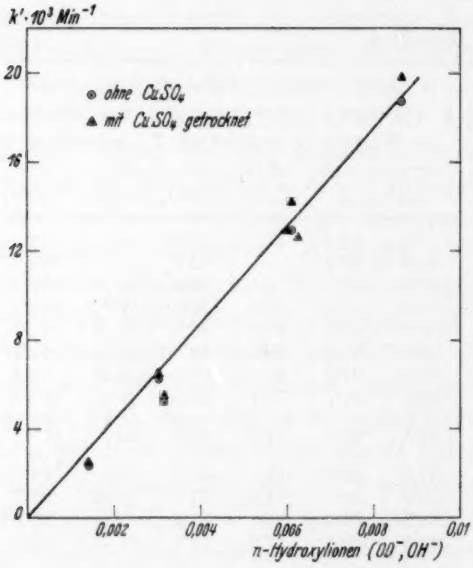


Fig. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Acetonaustausches von der Hydroxylionenkonzentration in D_2O ($\approx 98\%$) bei 25° C.

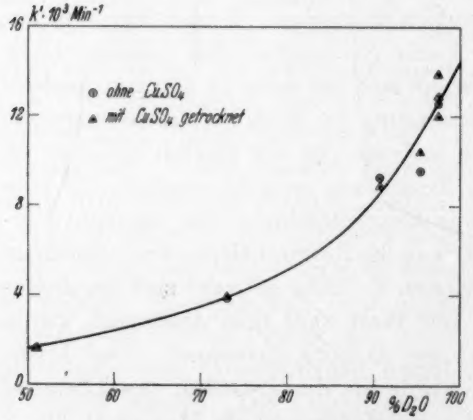


Fig. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Acetonaustausches vom D_2O-Gehalt des Wassers bei konstanter Hydroxylionenkonzentration (0·006 norm.).

Aus der Tabelle (Versuche Nr. 1 bis 7) kann man zunächst entnehmen, daß bei ungefähr konstanter Aceton- und D_2O-Konzentration die Austauschgeschwindigkeitskonstante k' praktisch proportional der Hydroxylionenkonzentration ist; die Fig. 1 zeigt das anschaulich. Versuch Nr. 8 fällt heraus (geringe Hydroxylionenkonzentration!) und ist nicht berücksichtigt.

Weiterhin sieht man, daß eine starke Abhängigkeit des k' von dem D_2O-Gehalt des Lösungsmittels besteht. Fig. 2 enthält die Versuche Nr. 2, 3, 4, 10, 11.

12, 13 der Tabelle, welche bei ungefähr konstanter Acetonkonzentration (11·9 Volum-%) und Hydroxylionenkonzentration (etwa 0·006 mol.) durchgeführt sind, wobei k' auf eine Hydroxylionenkonzentration von exakt 0·006 Mol/Liter unter Berücksichtigung der Proportionalität von k' und $\begin{bmatrix} OD^- \\ OH^- \end{bmatrix}$ umgerechnet wurde.

Schließlich ist zu erwähnen, daß aus Versuch Nr. 9, der mit 23·4 Volum-% Aceton ausgeführt wurde, hervorgeht, daß die Austauschgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Acetonkonzentration ist. Die beobachtete Geschwindigkeitserhöhung um etwa 15% kann, sofern sie reell ist, auf einem Lösungsmitteleffekt beruhen.

Diskussion der Versuche.

Für den Mechanismus des Austausches legt man die Vorstellung zugrunde, daß Aceton in Gegenwart von Basen wie z. B. Hydroxylionen nach dem Schema

$$CH_3COCH_3 + OH^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [CH_2COCH_3]^- + H_2O$$

dissoziiert. Hierbei ist $k_1 < k_2$, da das Gleichgewicht ganz auf der linken Seite liegt. Wird sehr wenig CH_3COCH_3 in H-freiem D_2O in Gegenwart von OD^--Ionen gelöst, so findet zunächst ein Austausch in den zwei Schritten

$$CH_3COCH_3 + OD^- \xrightarrow{k_{1(D)}} [CH_2COCH_3]^- + HDO$$
$$[CH_2COCH_3]^- + D_2O \xrightarrow{k_{2(D)}} CH_2DCOCH_3 + OD^-$$

statt, an den sich weitere Schritte anschließen, wenn die Konzentration von D im Aceton ansteigt. Da $k_{2(D)}$ auch hier größer ist als $k_{1(D)}$, ist die Austauschgeschwindigkeit eines H-Atoms in der ersten Zeit gleich der Geschwindigkeit der Abgabe des Protons aus einem CH_3COCH_3-Molekül an ein OD^--Ion in D_2O-Lösung. Da k' in Tabelle 1 die Geschwindigkeit des Gesamtaustausches ist, wird k' in 100%igem D_2O gleich $k = \frac{1}{6} k_{1(D)}$, da die 6 Wasserstoffatome des Acetons gleichberechtigt sind. In Wirklichkeit ist ein solcher Versuch aber schwer durchführbar, da die Acetonkonzentration nicht beliebig klein gemacht werden kann. In unseren Versuchen betrug sie etwa 11 Volum-%; kleinere Acetonkonzentrationen hätten die Abtrennung des Acetons sehr erschwert bzw. größere Mengen schweren Wassers erfordert. Durch die höhere Acetonkonzentration wird aber D_2O im Verlauf des Versuchs verschlechtert, indem es H aus dem Aceton aufnimmt. So sinkt in den Versuchen Nr. 1 bis 6 die D-Konzentration des Wassers

von 99·6 auf etwa 95·5%. Hierdurch kommt eine Reihe von zusätzlichen Reaktionen in Gang, und zwar tritt zu der Protonenabgabe des Acetons an OD^- auch die an OH^-, zu der Deuteronenaufnahme des Acetonions aus D_2O noch die aus HDO und die Protonenaufnahme aus HDO (bzw. eventuell H_2O).

Die Bedeutung von k' in einem beliebigen H_2O/D_2O-Gemisch ist daher kompliziert und aus dem bisherigen Versuchsmaterial nicht auf die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen zurückzuführen. Dagegen ist es möglich, durch die Beobachtung von k' in einem größeren Konzentrationsbereich von etwa 50% bis 97·5% D_2O den Wert für 100% D_2O, den wir mit k bezeichnen wollen, mit einiger Sicherheit zu extrapolieren und so wenigstens die Geschwindigkeitskonstante $k_{1(D)} = 6\,k$ zu ermitteln. k ergibt sich für eine 0·006 norm. Hydroxylionenkonzentration zu $14{\cdot}5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$ (natürliche Logarithmen).

Man könnte denken, daß eine weitere Komplikation dadurch in die Versuche hineinkommt, daß man sich nicht darauf beschränken kann, nur den ersten Anstieg der D-Konzentration im Aceton zu verfolgen, sondern, daß man bis zu Konzentrationen geht, bei denen sich in einem Acetonmolekül mehrere D-Atome befinden; es kommen daher auch Reaktionen vom Typ

$$CHD_2COCH_3 + OD^- \longrightarrow [CD_2COCH_3]^- + HDO$$

vor. Wenn man aber die naheliegende Annahme[1]) macht, daß die Ablösegeschwindigkeit eines Protons unabhängig davon ist, ob an einer anderen Stelle des Moleküls ein H-Atom bereits durch ein D-Atom ersetzt ist, so stört diese Komplikation nicht. Dagegen kommt eine kleine Korrektur dadurch hinein, daß aus dem substituierten Aceton ein Deuteron abgelöst werden kann. In der Tat ist dieser Prozeß — nämlich dann, wenn darauf eine Protonanlagerung folgt — dafür maßgeblich, daß die Austauschreaktion schließlich zu einem Gleichgewicht führt. In unseren Versuchen sind wir jedoch noch so weit vom Gleichgewicht entfernt, daß die dadurch verursachte Verlangsamung des Austausches nur wenig ausmacht. Das kommt daher, daß erstens die D-Atomkonzentration im Aceton während des Verlaufes des Austausches doch wesentlich kleiner ist als die H-Atomkonzentration, zweitens die Abspaltung eines Deuterons etwa drei- bis zehnmal langsamer ist als die Abspaltung eines Protons, und drittens die Wahrscheinlichkeit, daß ein Proton bei der Wiederanlagerung aufgenommen wird, in hochkonzentriertem D_2O sehr gering ist. Der Fehler, der durch die Rückreaktion bewirkt wird, dürfte in hochkonzentriertem D_2O 1% kaum übersteigen. In verdünntem D_2O kann der Fehler bei unseren Versuchen mehrere Prozent ausmachen.

Der Anstieg von k' mit wachsender D-Konzentration beruht hauptsächlich auf der wachsenden Wahrscheinlichkeit des Aceton-

[1]) O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 119.

ions, ein Deuteron an Stelle eines Protons aus dem Wasser aufzunehmen. Diese Wahrscheinlichkeit ist allerdings nicht einfach durch das Verhältnis $D/(D+H)$ in Wasser gegeben, sondern außerdem durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die D- und H-Übergänge. Man kann dann die Befunde in dem untersuchten Konzentrationsbereich einigermaßen quantitativ mit der Annahme erklären, daß das Deuteron aus dem Wasser etwa sechs- bis siebenmal langsamer übergeht als das Proton. In Wirklichkeit wird man aber wohl damit rechnen müssen, daß auch das Acetonion in schwerem Wasser etwas schneller gebildet wird als in leichtem. Versuche von WYNNE-JONES[1]) am Nitroäthan haben dort eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von ungefähr 50% ergeben, wenn man von leichtem Wasser zu schwerem Wasser (und dementsprechend von OH^--Katalyse zur OD^--Katalyse) übergeht. Nimmt man einen gleichen Effekt hier an, so wird das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Protonenüberganges zum Deuteronenübergang vom Wassermolekül auf Acetonion von 6 bis 7 auf 5 bis 6 erniedrigt.

Es ist nun die Frage, wie man den von uns gefundenen Wert k mit der DAWSONschen Geschwindigkeitskonstante der Jodierung von Aceton vergleichen kann. Als Mechanismus der Jodierung nimmt man an, daß sich die Reaktionen

$$CH_3COCH_3 + OH^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [CH_2^-COCH_3 \longleftrightarrow CH_2=\underset{O^-}{C}-CH_3] \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} CH_2=\underset{OH}{C}-CH_3$$

abspielen, wobei entweder das Ion oder erst das neutrale Enol augenblicklich Jod anlagert. Das Ion ist ein mesomeres Gemisch der beiden Formen. Wenn k_3 groß gegen k_2 ist, ist die Jodierungsgeschwindigkeit gleich der Ionisierungsgeschwindigkeit, unabhängig davon, ob das Ion oder erst das gebildete neutrale Enol jodiert wird. Ist dagegen k_2 vergleichbar oder groß gegen k_3, so ist die Jodierungsgeschwindigkeit nur gleich der Ionisierungsgeschwindigkeit, wenn die Jodierung am Ion einsetzt. Auf keinen Fall dürfte danach, wie in der Einleitung erwähnt, die Jodierung schneller als die Ionisierung vor sich gehen. Unsere Geschwindigkeitskonstante $k = 14{\cdot}5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{min}^{-1}$ für 0·006 norm. Hydroxylionenlösung ergibt für die Geschwindigkeitskonstante $k_{1(D)}$ des Austausches eines H-Atoms in schwerem Wasser bei der gleichen OD^--Konzentration den Wert $8{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$ ($k = \frac{1}{6} k_{1(D)}$),

[1]) W. F. K. WYNNE-JONES, J. chem. Physics 2 (1934) 381.

woraus für 1 norm. OD^--Lösung die Katalysenkonstante 14·5 min^{-1} folgt. Die Katalysenkonstante von DAWSON für die Jodierung in 1 norm. OH^--Konzentration ist $k_{OH^-}=25\ min^{-1}$. In Anbetracht der Schwierigkeiten, die hydroxylionkatalysierte Jodierung zu bestimmen[1]), halten wir die Übereinstimmung nicht für schlecht und glauben danach, daß die Jodierungsgeschwindigkeit gleich der Ionisierungsgeschwindigkeit ist. Die Abweichung der Werte voneinander ist wohl sicher nicht darauf zurückzuführen, daß wir die Ionisierung in D_2O an Stelle von H_2O gemessen haben, da nach den genannten Versuchen von WYNNE-JONES dies einen kleineren Unterschied in entgegengesetztem Sinne bewirken sollte. Unsere Versuchsgenauigkeit schätzen wir auf $\pm 15\%$. Deshalb glauben wir, daß in gewöhnlichem Wasser die Katalysenkonstante des Hydroxylions (ber. für 1 norm. OH^-) für die Ionisierung zwischen 10 und 15 min^{-1} liegt. Die in der Einleitung berührte Frage nach dem Verhältnis von Ionisierungsgeschwindigkeit zur Kondensationsgeschwindigkeit $k_{OH}=19{\cdot}6\cdot10^{-3}$ Liter $Mol^{-1}\,min^{-1}$ für 1 norm. OH^- (in natürlichen Logarithmen gerechnet) beantwortet sich dahin, daß in 1 mol. Acetonlösung Aceton 500- bis 750mal so schnell ionisiert als kondensiert wird.

[1]) In dem p_H-Gebiet, in dem man k_{OH^-} bestimmen kann, tritt auch die Jodoformbildung ein.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Polymerisation und Kondensation von Formaldehyd in schwerem Wasser.

Von

W. D. Walters[1]).

(Eingegangen am 2. 7. 38.)

α-Polyoxymethylen wurde aus einer Lösung von Formaldehyd in D_2O durch Zusatz sowohl von H_2SO_4 als auch von KOH erhalten. In beiden Fällen fand die Polymerisation ohne Einbau von Deuterium statt.

Die Kondensation von Formaldehyd in wässerig-methylalkoholischer Lösung zu einem Gemisch von Zuckern ergab ein Produkt, das bis etwa 17% Deuterium in nicht auswaschbarer Form enthielt.

Im folgenden seien einige Versuche mitgeteilt, die die Frage beantworten, ob bei der Polymerisation und Kondensation des Formaldehyds in deuteriumhaltigem Wasser Deuterium in das Reaktionsprodukt eingebaut wird.

A. Polymerisation.

0·30 g Paraformaldehyd wurden in 0·50 cm³ D_2O gelöst und mit 0·075 cm³ H_2SO_4 versetzt, nach einem Tag der entstandene Niederschlag von α-Polyoxymethylen[2]) (Smp. 166° bis 170°) abfiltriert, der Rest von Schwefelsäure im Niederschlag entweder ausgewaschen oder mit festem K_2CO_3 neutralisiert, einige Tage über P_2O_5 getrocknet und der D-Gehalt im Verbrennungswasser des α-Polyoxymethylens wie üblich bestimmt. Er betrug etwa 1%; das bedeutet, daß innerhalb der Versuchsgenauigkeit kein Deuteriumeinbau stattgefunden hat.

α-Polyoxymethylen (Smp. 165° bis 170°) wurde ebenfalls erhalten, indem der Paraformaldehydlösung an Stelle von Schwefelsäure 0·003 g festes KOH zugesetzt wurde[3]). Nach 1 Monat im Eisschrank wurde abfiltriert, getrocknet und verbrannt. Auch hier ergab sich keine nennenswerte Deuteriumaufnahme.

---

[1]) Wm. R. Warner Fellow of the Johns Hopkins University. [2]) H. Staudinger und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) 251. [3]) C. Mannich, Ber. dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 160. H. Staudinger, R. Signer und O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 398.

B. Kondensation.

Die Kondensation wurde nach Gorr und Wagner[1]) in wässerig-methylalkoholischer Lösung durchgeführt. Es bildet sich ein Gemisch, das hauptsächlich aus Hexosen, Pentosen und Tetrosen besteht. 0·240 g Paraformaldehyd und 0·010 g *CaO* wurden in einem Gemisch aus 0·50 cm³ D_2O (99·65% *D*-Gehalt) und 0·67 cm³ Methylalkohol gelöst und dann auf dem Wasserbad mit Rückflußkühler etwa 1 Stunde unter Ausschluß des Wasserdampfes der Luft gekocht. In einem zweiten Versuch wurde der CH_3OH durch die gleiche Menge CH_3OD (96·5% *D* in der Hydroxylgruppe) ersetzt und 75 Minuten lang gekocht. Ein Kontrollversuch unter denselben Bedingungen ergab, daß in dieser Zeit aller Formaldehyd verschwunden ist. In beiden Versuchen wurde *CaO* mit der berechneten Menge Oxalsäure gefällt, das Calciumoxalat abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mehrfach mit gewöhnlichem Wasser oder Methylalkohol wieder aufgenommen, um das auswaschbare Deuterium im Rückstand auf diese Weise wieder zu entfernen. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet und anschließend verbrannt. Unabhängig von der Methode des Auswaschens ergab sich als Mittelwert aus vier Verbrennungen für den *D*-Gehalt 8·2% im ersten Versuch, als Mittelwert aus zwei Verbrennungen im zweiten Versuch 16·7%. Der höhere *D*-Gehalt im zweiten Versuch beruht zum größten Teil auf der Erhöhung des *D*-Gehaltes der Lösung durch Verwendung von schwerem Methylalkohol an Stelle von leichtem. Jedenfalls enthält der entstandene Zucker eine merkliche Menge Deuterium in eingebauter, nicht auswaschbarer Form. Eine Probe des Produktes aus dem zweiten Versuch wurde mit 99·6%igem D_2O dreimal aufgenommen und getrocknet. Der Zucker enthielt dann 54% Deuterium. Dieser Versuch zeigt, daß das Produkt einen großen Anteil an auswaschbarem Wasserstoff enthält und daß nur der kleinere Teil des nicht auswaschbaren Wasserstoffes durch Deuterium ersetzt worden ist.

Während das gefundene Ergebnis bei der Polymerisation von vornherein als das wahrscheinlichste zu bezeichnen war, weil kein Anlaß zu der Annahme vorliegt, daß die Wasserstoffatome während dieses Vorganges ihre Kohlenstoffbindung aufgeben, liegen die Verhältnisse bei der Kondensation anders. Hier entstehen intermediäre Aldehyde und Ketone, die durch Enolisierung im alkalischen Medium

[1]) G. Gorr und J. Wagner, Biochem. Z. **262** (1933) 353.

einen Deuteriumaustausch bewirken können; außerdem führt jede Einstellung eines Kondensationsgleichgewichtes ebenso zu einer Deuteriumaufnahme wie die Einstellung eines Keto-Enolgleichgewichtes, da beide Vorgänge analog verlaufen[1]). Der hier beobachtete Deuteriumeinbau, der auf Hexosen oder Pentosen berechnet, etwa zwei Wasserstoffatomen pro Molekül entspricht, ist nur etwas größer als derjenige, den man erhält, wenn man Glucose bei 40° 10 Tage in gesättigtem Kalkwasser aufhebt[2]). Durch einen solchen Vorgang könnte also der ganze Einbau seine Erklärung finden. Jedenfalls zeigen die Ergebnisse, daß die gesamte Kondensation doch noch schneller läuft, als die gesamten deuteriumeinbauenden Prozesse.

[1]) E. H. Usherwood, J. chem. Soc. London **123** (1923) 1717. [2]) H. Fredenhagen und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 392.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über den Einfluß des Trocknungsgrades einer Probe auf deren ζ-Potential.

Von

K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda.

(Aus dem Laboratorium für Cellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 38.)

1. Es wurden die Beziehungen zwischen dem Trocknungsgrade von Proben und dem ζ-Potential bzw. dessen zeitliche Veränderung bei den Systemen Glas—H_2O und Nitrocellulose—Äthylalkohol untersucht.

2. Im allgemeinen zeigen gut getrocknete Proben, von denen die Solvatationsflüssigkeit möglichst vollständig entfernt ist, gleich nach dem Eintauchen in Flüssigkeit ein sehr großes ζ-Potential, welches mit der Zeit ziemlich stark abnimmt, während bei den unvollständig getrockneten Proben sowohl das anfängliche Potential wie auch seine Abfallgeschwindigkeit weit niedriger ist.

3. Vom Standpunkt der Theorie des einen der Verfasser (Kanamaru) aus wurde eine plausible Erklärung für die oben beschriebenen Befunde gegeben.

Einleitung.

Im allgemeinen enthalten polare, also hygroskopische Substanzen nicht nur im lufttrockenen Zustande ein wenig hartnäckig zurückbleibendes Wasser, sondern auch bei der gewöhnlichen Trocknungsbehandlung im Laboratorium, wenn keine spezielle Sorgfalt darauf verwandt wird.

Da derartiges Wasser wohl teilweise Hydratationswasser (das Wasser der Hydratationsschicht) ist, so ist die vollständige Entwässerung ohne chemische Veränderung der Probe trotz eines großen Energieaufwandes fast unmöglich[1]). Viele hochpolymere organische Naturstoffe (z. B. Eiweißstoffe, Kohlenhydrate usw.) zeigen derartig starke hydrophile Eigenschaften.

Auch Cellulose ist, wie bekannt, eine typische hochhygroskopische Substanz. Die bekannte Tatsache, daß die anfängliche differentiale Quellungswärme der Cellulose in Wasser erheblich ist[2]) und daß die

[1]) Vgl. z. B. E. W. Greenfield, J. Franklin Inst. **222** (1936) 345. [2]) Vgl. H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose (1932) 101; J. R. Katz, Erg. d. exakt. Naturw. **4** (1925) 207.

vollständige Befreiung von dem hartnäckig zurückgehaltenen Wasser trotz starker Austrocknung mittels hohen Vakuums und hoher Temperatur fast unmöglich ist[1]), spricht dafür, daß sich auf der Micellaroberfläche der Cellulose eine starke Hydratationsschicht befindet, die dadurch gebildet wird, daß die Wasserdipole durch das elektrische Feld der Micellaroberfläche der Cellulose elektrostatisch angezogen werden und sich darauf orientiert lagern.

Nach den elektrokinetischen Untersuchungen in unserem Laboratorium[2]) ist 1. das ζ-Potential des stark getrockneten oder wasserfreien Cellulosepräparates gleich nach dem Eintauchen der Probe sehr hoch, 2. die Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials $-(d\zeta/dt)$ um so stärker, je größer die Geschwindigkeit der Hydratation bzw. der Wasserdampfaufnahme des Präparates ist, 3. das ξ-Potential der Probe, in der vorher etwas Wasser enthalten war, bevor sie in Wasser eingetaucht wurde, d. h. also einer lufttrockenen Probe, niedrig und die Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials $-(d\zeta/dt)$ auch sehr klein. Ähnliche Tatsachen haben wir auch bei Cellulosederivaten in organischen Flüssigkeiten beobachtet[3]).

Es wurde also auf Grund der Untersuchungen in unserem Laboratorium abgeleitet, daß der zeitliche Verlauf der Erniedrigung des ζ-Potentials dem des Hydratations- bzw. Solvatationsvorganges symbat ist und daß $-(d\zeta/dt)_{t=0}$ ein Maß für die Hydratations- bzw. Solvatationsgeschwindigkeit gleich nach dem Eintauchen der Probe ist.

Demgemäß ist nun zu erwarten, daß auf das ζ-Potential eines stark hydrophilen Stoffes in solchen Flüssigkeiten, in denen der Stoff stark solvatisiert wird, und auf die zeitliche Erniedrigungsgeschwindigkeit von ζ der Trocknungsgrad der Probe, mithin also die Menge des in ihr zurückgebliebenen Lösungsmittels, mit anderen Worten, der Solvatationsgrad der Probe, bevor sie in das betreffende Lösungsmittel eingetaucht wird, einen großen Einfluß ausüben dürfte.

In der vorliegenden Arbeit sollen Versuche über Beziehungen zwischen dem Trocknungsgrade von Proben und dem ζ-Potential und dessen zeitlicher Veränderung bei den Systemen Glas—Wasser und Nitrocellulose—Äthylalkohol beschrieben werden.

[1]) Vgl. z. B. E. W. Greenfield, J. Franklin Inst. **222** (1936) 345. [2]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77** (1936) 351. [3]) K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79** (1937) 77.

Experimenteller Teil.

1. Das ζ-Potential von Glas in Wasser.

Als Diaphragma der Strömungspotential-Zelle wurde ein aus feinpulvrigem Glaspulver bestehendes Diaphragma benutzt (Fig. 1).

Zur Messung des ζ-Potentials diente die in einer anderen Mitteilung[1]) angegebene Anordnung (Fig. 2) und als Elektrometer zur Messung des Strömungspotentials ein Tetrodenelektrometer. Die Errechnung des Wertes für das ζ-Potential aus den experimentellen Ergebnissen sei an einem Beispiele erläutert.

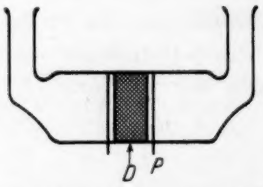


Fig. 1. Strömungspotentialzelle. *P* Goldelektrode, *D* Glasdiaphragma.

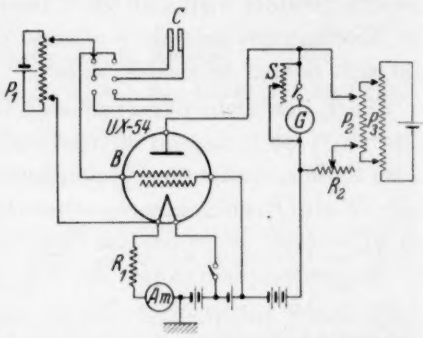


Fig. 2. *Am* Amperemeter, *B* Tetrodenelektrometer, *C* zur Strömungspotentialzelle, *G* Galvanometer, P_1, P_2, P_3 Potentiometer, R_1, R_2 Widerstand.

Versuch Nr.	Druck *P* cm *Hg*	Strömungspotential *P* mV	*H*/*P* mV/cm *Hg*
1	1·30	298·3	229·5
2	1·27	286·0	225·2
3	1·25	279·0	223·2
4	1·21	274·0	226·4
5	1·18	266·5	225·8
6	1·14	259·5	227·6
7	1·19	274·0	230·3
8	1·15	262·8	228·5
9	1·12	254·8	227·5
10	1·10	247·5	225·0
11	1·07	241·5	225·7
			Mittel = 226·9

$$\zeta = 8{\cdot}476 \cdot 10^8 \cdot H/P \cdot \eta/D \cdot \varkappa_s = (-)\,39{\cdot}25 \text{ mV}.$$

In dieser Weise wurde das ζ-Potential des auf jeweils verschiedenen Trocknungsgrad gebrachten Diaphragmas gemessen.

[1]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. (im Druck).

Präparat A. Das Diaphragma, welches einen Monat lang in Wasser aufbewahrt worden war, wurde im Vakuum bei 50° C 3 Stunden lang getrocknet. Das so getrocknete Glasdiaphragma ergab in Wasser folgende Ergebnisse (Fig. 3).

Zeit nach dem Eintauchen der Probe in Wasser	$\varkappa_s$ Mho	H/P mV/cm *Hg*	ζ mV
5	$2{\cdot}032 \cdot 10^{-6}$	137·7	− 29·0
25	$2{\cdot}042 \cdot 10^{-6}$	130·2	− 28·17

Präparat B. Das in der obigen Weise getrocknete Diaphragma wurde, nachdem es mit absolutem Alkohol wiederholt gewaschen worden war, bei 120° C 25 Stunden lang getrocknet.

Das so stark getrocknete Diaphragma zeigte folgende Ergebnisse. (Siehe Fig. 3).

Zeit nach dem Eintauchen der Probe in Wasser	$\varkappa_s$ Mho	H/P mV/cm *Hg*	ζ mV
1	$1{\cdot}956 \cdot 10^{-6}$	226·9	− 39·25
5	$1{\cdot}956 \cdot 10^{-6}$	211·0	− 36·50
25	$2{\cdot}004 \cdot 10^{-6}$	198·6	− 35·19

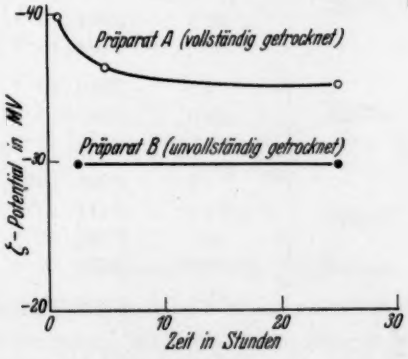


Fig. 3.

2. Das ζ-Potential der Nitrocellulose in Äthylalkohol.

Als Nitrocellulosepräparate wurden die in einer anderen Mitteilung beschriebenen benutzt. Das ζ-Potential wurde auch nach der in der vorangehenden Mitteilung angewandten Methodik gemessen.

Fig. 4 zeigt die benutzte Strömungspotential-Zelle.

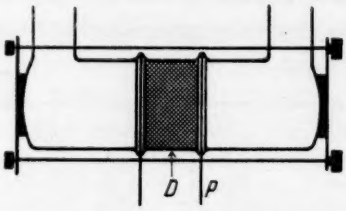


Fig. 4. Strömungspotentialzelle.
P Goldelektrode, *D* Nitrocellulose-Diaphragma.

A. Die in Äthylalkohol einen Monat lang aufbewahrte Nitrocellulose wurde abgepreßt, im Hochvakuum bei 40° C getrocknet und dann sofort zur Messung des Strömungspotentials verwandt. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse (siehe Fig. 5).

Präparat Nr.	Stickstoffgehalt %	Widerstandskapazität der Zelle	Zeit nach dem Eintauchen der Probe Std.	$\varkappa$ Mho	H/P mV/cm *Hg*	ζ mV
1	13·52	0·4107	1·5	$1{\cdot}858 \cdot 10^{-6}$	0·559	— 4·30
			5·0	$1{\cdot}858 \cdot 10^{-6}$	0·537	— 4·13
			26·0	$2{\cdot}004 \cdot 10^{-6}$	0·493	— 4·09
			30·0	$2{\cdot}004 \cdot 10^{-6}$	0·487	— 4·04
2	13·37	0·5626	4·5	$3{\cdot}319 \cdot 10^{-6}$	0·467	— 6·43
			24·5	$3{\cdot}545 \cdot 10^{-6}$	0·415	— 6·10
			28·5	$3{\cdot}514 \cdot 10^{-6}$	0·408	— 5·94
3	12·83	0·4301	1·5	$2{\cdot}028 \cdot 10^{-6}$	0·669	— 5·62
			4·5	$2{\cdot}114 \cdot 10^{-6}$	0·612	— 5·36
			24·5	$2{\cdot}345 \cdot 10^{-6}$	0·519	— 5·04
			29·0	$2{\cdot}438 \cdot 10^{-6}$	0·469	— 5·04
4	12·00	0·4215	1·5	$2{\cdot}486 \cdot 10^{-6}$	0	0

B. Die aus Wasser oder Äthylalkohol herausgenommene Probe der Nitrocellulose wurde im Vakuum bei 50° C 20 Stunden lang getrocknet und nachher 3 Wochen lang in einem P_2O_5-Exsikkator aufbewahrt.

Die so getrocknete Nitrocellulose ergab folgende Ergebnisse (siehe Fig. 5).

Präparat Nr.	Stickstoffgehalt %	Widerstandskapazität der Zelle	Zeit nach dem Eintauchen der Probe Std.	$\varkappa_s$ Mho	H/P mV/cm Hg	ζ mV
1	13·52	0·4107	1	$6{\cdot}395 \cdot 10^{-6}$	4·59	— 12·15
			30	$6{\cdot}302 \cdot 10^{-6}$	4·58	— 12·00
2	13·37	0·4203	1	$6{\cdot}408 \cdot 10^{-6}$	4·76	— 11·92
			4	$6{\cdot}149 \cdot 10^{-6}$	4·47	— 11·36
			6·5	$5{\cdot}949 \cdot 10^{-6}$	4·47	— 11·01
			24	$6{\cdot}074 \cdot 10^{-6}$	4·25	— 10·69
			30	$6{\cdot}099 \cdot 10^{-6}$	3·92	— 10·00
3	12·83	0·4301	1·5	$8{\cdot}893 \cdot 10^{-6}$	2·90	— 10·68
			4	$8{\cdot}934 \cdot 10^{-6}$	2·18	— 8·06
			30	$9{\cdot}100 \cdot 10^{-6}$	1·68	— 6·34
4	12·00	0·4215	1	$12{\cdot}660 \cdot 10^{-6}$	unbestimmbar klein	
			4	$12{\cdot}660 \cdot 10^{-6}$	0	0

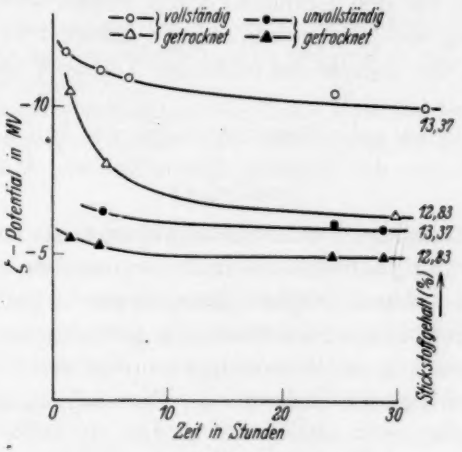


Fig. 5.

Diskussion der Ergebnisse.

Sowohl beim System Glas—Wasser wie auch beim System Nitrocellulose—Äthylalkohol ist, wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_s$ um so größer, je unvollständiger die Probe getrocknet wird, und nimmt im allgemeinen bei abnehmendem ζ-Potential zeitlich zu.

Das dürfte wahrscheinlich auf dem Solvatationsvorgang an der Oberfläche der festen Phase beruhen oder damit in engem Zusammenhang stehen.

Über dieses Phänomen wird in einer anderen Mitteilung später Ausführliches mitgeteilt werden. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, zeigt das bei 120° C getrocknete Glasdiaphragma gleich nach seinem Eintauchen in Wasser ein sehr großes ζ-Potential, welches im Verlauf der Zeit ziemlich stark abnimmt, während bei unvollständig getrocknetem Diaphragma sowohl das anfängliche Potential wie auch die Abfallgeschwindigkeit des ζ-Potentials weit niedriger ist.

Mit Rücksicht darauf, daß Glas auch eine polare, also hydrophile Substanz ist, ist zu vermuten, daß bei lufttrockenem, mithin unvollständig getrocknetem Glas die aus Wasserdipolen bestehende Hydratationsschicht schon, bevor das Glas in Wasser eingetaucht wird, die ganze Oberfläche gleichmäßig bedeckt hat, so daß der weitere Hydratationsvorgang nach dem Eintauchen der Probe in Wasser sehr langsam verläuft.

Den Grund für den Unterschied des obigen Verlaufes der zeitlichen Änderung des ζ-Potentials bei den beiden Diaphragmen kann man nun nach der Theorie des einen der Verfasser (Kanamaru) gut erklären.

Noch deutlicher geht diese Beziehung aus Fig. 5 hervor, in der die Ergebnisse für das System Nitrocellulose—Äthylalkohol dargestellt sind.

Das gut getrocknete Nitrocellulosepräparat, das von Äthylalkohol möglichst vollständig befreit worden ist, zeigt in Äthylalkohol ein sehr hohes ζ-Potential, dessen zeitliche Abnahmegeschwindigkeit auch sehr groß ist, während bei einer unvollständig getrockneten Probe, bei der vermutlich Alkohol in der Solvatschicht zurückbleibt, sowohl das anfängliche ζ-Potential wie auch dessen Erniedrigungsgeschwindigkeit weitaus kleiner ist.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stehen also mit der durch einen der Autoren (Kanamaru) früher abgeleiteten Regel[1][2] gut in Übereinstimmung, wonach $-(d\zeta/dt)$ ein Maß für die Solvatationsgeschwindigkeit, $\zeta_0 - \zeta_\infty$ für den Solvatationsgrad ist.

[1] K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77** (1936) 351. [2] K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79** (1937) 77.

Die Temperaturabhängigkeit der Spannung im Kautschuk bei konstanter Dehnung.

Von

V. Hauk und **W. Neumann.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 38.)

1. Es wurde ein Spannungsmesser konstruiert, um die Änderung der Spannung des Kautschuks mit der Temperatur bei konstanter Dehnung zu messen.

2. Die Messungen wurden an drei Arten von Vulkanisaten durchgeführt.

3. Nachdem es gelungen war, die bei schwachen Vulkanisaten störende Erscheinung der Kristallisation auszuschalten, konnte die von der Theorie geforderte Proportionalität der Spannung mit der absoluten Temperatur bei allen Arten von Vulkanisaten bestätigt werden.

4. Es wurde gezeigt, daß der Spannungs-Temperaturkoeffizient unter Umständen vom Vulkanisationsgrad abhängig ist, und zwar so, daß er mit steigendem Vulkanisationsgrad abnimmt.

5. Die Ergebnisse werden diskutiert und eine Erklärung der Abhängigkeit des Spannungs-Temperaturkoeffizienten vom Vulkanisationsgrad gegeben.

Einleitung.

Der Kautschuk zeigt bekanntlich hinsichtlich seiner elastischen Eigenschaften insofern ein anderes Verhalten als die meisten anderen elastischen Körper, als sein Elastizitätskoeffizient mit steigender Temperatur zunimmt, während er sonst mit steigender Temperatur sinkt. Dieses Verhalten hat nun dazu geführt, daß man den Kautschuk in thermodynamischer Hinsicht mit einem Gas verglichen hat und die Kautschukelastizität als statistischen Effekt analog der Gaselastizität deutet. Ausgesprochen wurde diese Ansicht zuerst von E. Wöhlisch[1]) und K. H. Meyer[2]). Eine große Zahl teils theoretischer, teils experimenteller Arbeiten von Meyer, Ferri, Mark, Kuhn u. a.[3]), haben diese Auffassung bis heute ziemlich erhärtet.

Eine der wichtigsten Folgerungen aus dieser Auffassung ist nun die, daß in einem gespannten Kautschukstück die Spannung proportional mit der Temperatur zunehmen muß, gerade so wie beim Gas bei konstantem Volumen der Druck mit steigender Temperatur zu-

[1]) E. Wöhlisch, Verh. physik. med. Ges. Würzburg N. F. **51** (1936) 53.

[2]) K. H. Meyer und C. Ferri, Helvet. chim. Acta **18** (1935) 570.

[3]) Siehe Literaturverzeichnis E. Guth und H. Mark, Naturw. **25** (1937) 353.

nimmt. Die experimentelle Prüfung dieser Forderung wurde von MEYER und FERRI[1]) in einer grundlegenden Arbeit durchgeführt. Die genannten Forscher gingen dabei so vor, daß in einem POLANYI-Dynamometer Spannungs-Dehnungskurven von Kautschuk bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden und aus diesen Kurven bei bestimmten Dehnungen der Spannungstemperaturverlauf abgelesen wurde. Hierbei zeigte sich, daß bei einem Vulkanisat mit hohem Schwefelgehalt der Spannungstemperaturverlauf wirklich linear ansteigend war, daß also für die Spannung die Beziehung $\sigma = aT + b$ mit großer Schärfe gilt. Bei einem Vulkanisat mit geringem Schwefelgehalt konnte diese Proportionalität allerdings nicht beobachtet werden, die Spannungstemperaturkurve nahm unter Auftreten von Verzögerungserscheinungen einen unregelmäßigen Verlauf. MEYER und FERRI verglichen dieses Verhalten des schwach vulkanisierten Kautschuks mit dem eines realen Gases, das des stark vulkanisierten mit dem eines idealen Gases. Da der schwach vulkanisierte Kautschuk bei Erreichen eines gewissen Dehnungsgrades leicht kristallisiert und durch die auftretende Kristallisation während des Dehungsvorganges zusätzliche Spannungen entstehen, wird der unregelmäßige Verlauf der Spannungs-Temperaturkurve leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß das Auftreten der Kristallisation natürlich sehr stark temperaturabhängig ist. Aus eben diesem Grunde fanden auch ORNSTEIN und Mitarbeiter[2]), daß bei Rohkautschuk die Spannung mit steigender Temperatur abnimmt, sowie HAUK und NEUMANN[3]), daß in schwach vulkanisierten Proben bei niederen Dehnungsgraden ein nennenswerter Spannungs-Temperaturgang nicht vorhanden ist, während er bei höheren Dehnungsgraden stark negativ wird.

In allen eben besprochenen Arbeiten wurden die Temperatur-Spannungskurven durch isotherme Dehnung bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Es war aber jetzt von Interesse, den Temperaturgang der Spannung bei konstanter Dehnung auf direktem Wege zu messen und außerdem bei den schwachen Vulkanisaten die Erscheinungen der Kristallisation weitmöglichst auszuschalten. Dies war daher die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit. Es wurde ferner Wert darauf gelegt, mit Präparaten möglichst genau bekannter Zusammensetzungen zu arbeiten und die Untersuchungen auf verschiedene Arten von Vulkanisaten auszudehnen.

[1]) Loc. cit. [2]) L. S. ORNSTEIN, J. G. EYMERS und J. WONDA, Proc. Acad. Amsterdam **32** (1929) 1235. [3]) V. HAUK und W. NEUMANN, Mh. Chem. **72** (1938) 32.

Experimentelle Angaben.

Zur Messung des Temperaturverlaufes der Spannung wurde ein Spannungsmesser konstruiert, den Fig. 1 schematisch zeigt. Die Arbeitsweise dieses Apparates war folgende: der zwischen den Klemmen A und B gespannte Kautschukstreifen, der durch Verschieben der Klemme B auf jeden beliebigen Dehnungsgrad gebracht werden konnte, wirkte auf eine Feder, die so dimensioniert war, daß ihr Elastizitätsmodul den des Kautschuks um ein Vielfaches übertraf. Wenn nun in dem gedehnten Kautschukstück Änderungen der Spannung auftreten, so bewirken diese fast kein Auseinanderziehen bzw. Nachlassen der Feder, so daß der Dehnungsgrad praktisch nicht geändert wird. Diese ganz minimalen Federschwankungen werden

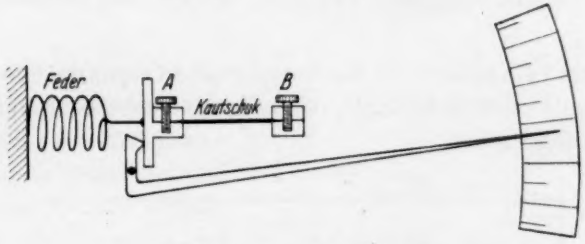


Fig. 1. Spannungsmesser.

aber jetzt mittels einer Übersetzung auf einen Zeiger übertragen und können so bequem auf einer Skala abgelesen werden. Der Apparat wurde durch Belasten der Feder mit verschiedenen Gewichten geeicht, so daß direkt Spannungsänderungen in einem gedehnten Kautschukstück abgelesen werden können. Zur Aufnahme des Temperaturverlaufes wurde der ganze Apparat in einen mit einem Glasfenster versehenen Luftthermostaten gestellt und der Zeigergang von außen beobachtet. Die Messungen gingen in einem Bereich von 20° bis 70° vor sich. Die Temperatur wurde immer um ungefähr 10° gesteigert und 5 Minuten konstant gehalten, um dem Kautschuk Gelegenheit zum Wärmeausgleich zu geben. Um die bei den schwächeren Vulkanisaten alles andere überdeckenden Erscheinungen der Kristallisation möglichst zurückzudrängen, wurde so vorgegangen, daß der gespannte Kautschukstreifen zuerst einmal auf 70° vorgewärmt und dann wieder abgekühlt wurde. Hierdurch schmelzen die während der Dehnung entstandenen Kristalle, und der Kautschuk hat dann bei 70° eine von der Kristallisation unabhängige Spannung. Wenn auch beim Ab-

kühlen allmählich wieder ein Teil kristallisiert, so stört er jedenfalls nicht weiter, da er ja keine zusätzlichen Spannungen liefert. Der eigentliche Temperaturgang der Spannung wurde immer erst nach dem Erwärmen und Abkühlen aufgenommen, und es konnte hierbei festgestellt werden, daß der Hin- und Rückweg des Temperatur-Spannungsverlaufes vollkommen identisch waren.

Es wurden drei verschiedene Sorten von Vulkanisaten untersucht, und zwar:

I. Zwei Vulkanisate, die von der Semperit A.G. in dankenswerter Weise eigens hergestellt wurden, und zwar so, daß Crepe mit 8% Schwefel ohne weitere Zusätze bei 180° verschieden lang vulkanisiert wurde, so daß ein Vulkanisat (Ia) 2% und das andere (Ib) 6% gebundenen Schwefel enthielt (60 bzw. 90 Minuten Vulkanisationsdauer).

II. Drei Vulkanisate, in dankenswerter Weise von den Ungarischen Gummiwerken hergestellt, deren Zusammensetzung in folgender Tabelle wiedergegeben ist:

Tabelle 1.

	IIa	IIb	IIc
Crepe	100	100	100
ZnO	5	5	5
Stearinsäure	1	1	1
Beschleuniger	10	10	10
Schwefel	2	5	8

III. Selbst hergestellte Latexvulkanisate folgender Zusammensetzung:

Tabelle 2.

	IIIa	IIIb	IIIc
Latex	200	200	200
Koll. Schwefel	0·9	2·7	6
Vulkazit *P* extra *N*	0·3	0·9	2
Zinkoxyd	0·25	0·75	1·6
10% Vulkamol	2·5	7·5	10

Die Mischung wurde angerührt, auf eine sorgfältig horizontal ausgerichtete Glaplatte ausgegossen, trocknen gelassen und der so erhaltene Film bei 110° in Heißluft 30 Minuten vulkanisiert.

Versuchsergebnisse.

Vulkanisate I.

Den mit oben beschriebener Apparatur bei den Vulkanisaten I erhaltenen Temperaturverlauf der Spannung zeigt Fig. 2 für die verschiedenen Dehnungsgrade. Man sieht vor allem, daß sowohl beim starken als auch beim schwachen Vulkanisat der Verlauf ein wirklich linearer ist. Um den Spannungs-Temperaturkoeffizienten zu ermitteln und seine Konstanz zu überprüfen, wurde die Neigung der Spannungs-Temperaturgeraden, $d\sigma/dT$ gegen die jeweilige Anfangsspannung aufgetragen; da $\frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{d\sigma}{dT} = \alpha$ ist, gibt die Neigung der so erhaltenen Geraden den Spannungskoeffizienten an, und die Tatsache, daß man eine Gerade erhält, beweist die Konstanz des Koeffizienten. In Fig. 2c sieht man das Ergebnis für die beiden Vulkanisate I. Es zeigt sich, daß beide denselben Spannungskoeffizienten besitzen, die entsprechenden Punkte für das starke und schwache Vulkanisat fallen auf eine Gerade.

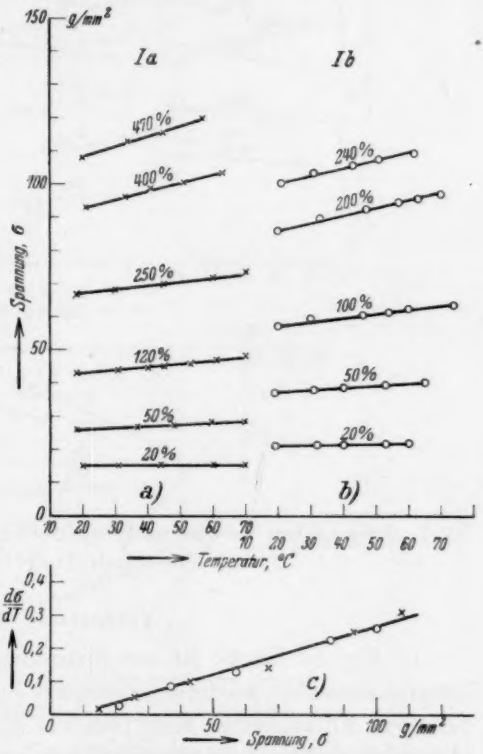


Fig. 2. Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur bei konstanter Dehnung der Vulkanisate Ia und Ib.

Vulkanisate II.

Fig. 3a bis 3c zeigt den Verlauf der Spannungen mit der Temperatur für das 2-, 5- und 8%ige Vulkanisat der Ungarischen Gummiwerke und Fig. 3d wieder $d\sigma/dT$ gegen σ_0 für dieselben drei Vulkanisate. Man sieht, daß in diesem Fall der Spannungskoeffizient vom Vulkanisationsgrad nicht unabhängig ist, sondern daß das schwächste Vulkanisat den größten Spannungskoeffizienten zeigt.

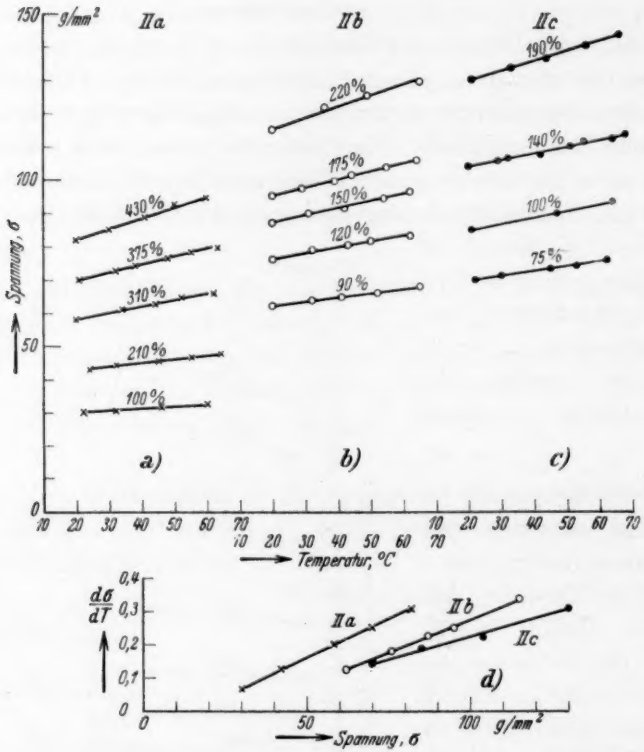


Fig. 3. Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur bei konstanter Dehnung der Vulkanisate IIa, IIb und IIc.

Vulkanisate III.

In Fig. 4a bis 4c ist der Spannungs-Temperaturverlauf für die Latexvulkanisate wiedergegeben und in Fig. 4d $d\sigma/dT$ gegen σ_0 für dieselben Vulkanisate. Hier fällt vor allem auf, daß die Spannungsänderung mit der Temperatur besonders beim niederen Vulkanisationsgrad bei hohen Dehnungen beträchtliche Werte erreicht. Auch der Verlauf der Spannungskoeffizienten ist eigenartig, da sie bei den niederen Dehnungsgraden für alle drei Vulkanisate denselben Wert haben, während bei höheren Dehnungsgraden bei den einzelnen Vulkanisaten eine Änderung des Spannungskoeffizienten eintritt und zwar so, daß sich beim schwächsten Vulkanisat der Spannungskoeffizient am meisten ändert, so daß er beim schwächsten Vulkanisat schließlich wieder den größten Wert erreicht.

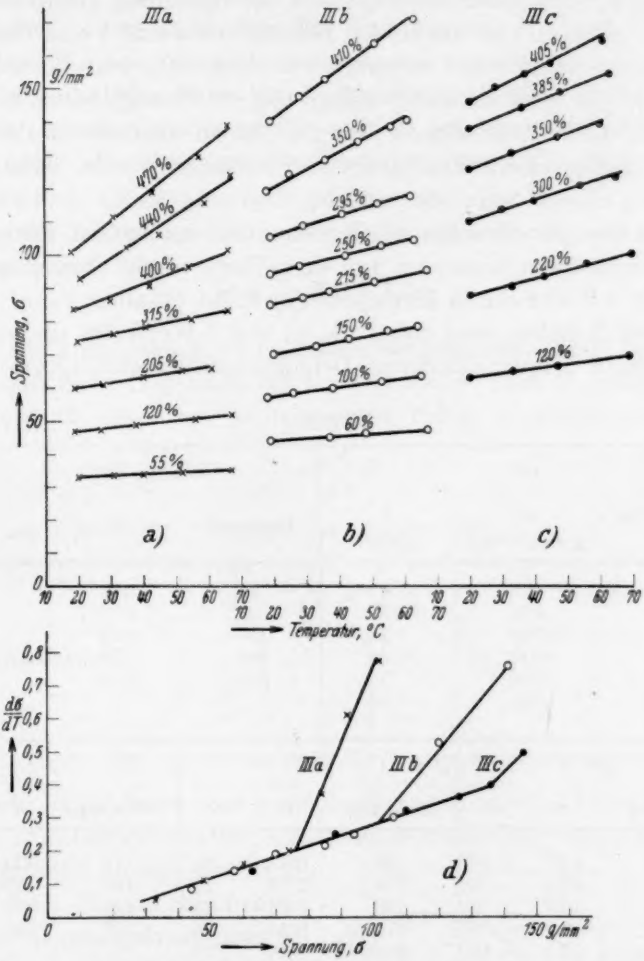


Fig. 4. Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur bei konstanter Dehnung der Vulkanisate IIIa, IIIb und IIIc.

Diskussion der Ergebnisse.

Aus den eben mitgeteilten Versuchsergebnissen geht hervor, daß 1. bei allen Vulkanisaten die Spannung mit der absoluten Temperatur proportional zunimmt und 2. daß der Spannungskoeffizient unter Umständen bei höheren Dehnungsgraden vom Vulkanisationsgrad abhängig ist, und zwar mit steigendem Schwefelgehalt abnimmt. In

der für die Temperaturabhängigkeit der Spannung gültigen Formel $\sigma = aT + b$ haben nun die beiden Konstanten a und b eine bestimmte Bedeutung, und zwar bedeutet $a = -(\delta S/\delta D)_T$ und $b = (\delta U/\delta D)_T$, wobei D die prozentuale Verlängerung (Dehnung) bedeutet, S die Entropie und U die innere Energie. Wenn also ein idealer Kautschuk analog einem analogen Gase vorliegen würde, dann müßte $(\delta U/\delta D)_T = b = 0$ sein, da bei der Dehnung keine Änderung der inneren Energie eintreten würde. Aus den ermittelten Temperatur-Spannungskurven kann man nun die a-Werte direkt ablesen, während man die b-Werte durch Extrapolation leicht erhalten kann. In den folgenden Tabellen sind daher die a- und b-Werte für die einzelnen Vulkanisate bei verschiedenen Dehnungsgraden wiedergegeben:

Tabelle 3.

Ia			Ib		
Dehnung %	a g/mm² Grad	b g/mm²	Dehnung	a	b
20	0·01	+ 12	20	0·01	4
50	0·05	10	50	0·07	21
120	0·09	16	100	0·13	38
250	0·12	33	200	0·23	69
400	0·26	17	240	0·24	71
470	0·31	16			

IIa			IIb			IIc		
Dehnung	a	b	Dehnung	a	b	Dehnung	a	b
100	0·32	+ 10	90	0·13	+ 24	75	0·14	+ 27
210	0·25	8	120	0·19	21	100	0·20	27
310	0·20	0	150	0·22	23	140	0·21	44
375	0·12	− 3	175	0·24	25	190	0·30	43
430	0·07	− 12	220	0·35	12			

IIIa			IIIb			IIIc		
Dehnung	a	b	Dehnung	a	b	Dehnung	a	b
55	0·05	+ 18	60	0·08	+ 21	120	0·14	+ 23
120	0·11	15	100	0·14	16	220	0·26	13
205	0·16	13	150	0·19	13	300	0·32	17
315	0·21	12	215	0·22	21	350	0·37	18
400	0·37	− 25	250	0·25	22	385	0·40	22
440	0·63	− 93	295	0·30	16	405	0·51	− 2
470	0·77	− 122	350	0·53	− 35			
			410	0·77	− 86			

Man sieht, daß bei den Vulkanisaten I die b-Werte durchweg positiv sind, während sie bei den Vulkanisaten III und bei dem Vulkanisat IIa bei hohen Dehnungsgraden negativ werden. Es ist nun auffallend, daß z. B. bei den Vulkanisaten III die b-Werte gerade bei jenen Dehnungsgraden negativ werden, bei denen auch die starke Abhängigkeit des Spannungskoeffizienten vom Vulkanisationsgrad beginnt.

Für die Zustandsgleichung des Kautschuks kann man nun anschreiben[1]):

$$\sigma = \frac{a'}{\sqrt{n}} TD + bD, \tag{1}$$

wobei n die Anzahl der Kettenglieder einer gedehnten Kette bedeutet. Wenn man diese Gleichung bei konstantem D nach T differenziert (konstantes D haben wir ja in unserem Falle), so erhält man:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{a'}{\sqrt{n}} D.$$

Für D aus Gleichung (1) eingesetzt, ergibt dies:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{a'}{\sqrt{n}} \frac{\sigma}{\frac{a'}{\sqrt{n}} T + b}$$

oder umgeformt:

$$\frac{d\sigma}{dT} \frac{1}{\sigma} = \frac{a'}{a' T + \sqrt{n} b}. \tag{2}$$

$\frac{d\sigma}{dT} \cdot \frac{1}{\sigma}$ ist aber nichts anderes als der Spannungskoeffizient, und man sieht, daß dieser von n abhängig ist; n, die Zahl der Kettenglieder, ist natürlich vom Vulkanisationsgrad abhängig, da bei höherem Schwefelgehalt die einzelne Kette kürzer wird. Daraus geht hervor, daß der Spannungskoeffizient bei größerem n (niederer Vulkanisationsgrad) nur dann zunehmen kann, wenn der Wert für b negativ wird. Nun zeigt obenstehende Tabelle, daß die b-Werte bei den Vulkanisaten III und IIa bei höheren Dehnungsgraden tatsächlich negativ werden. Die Kon-

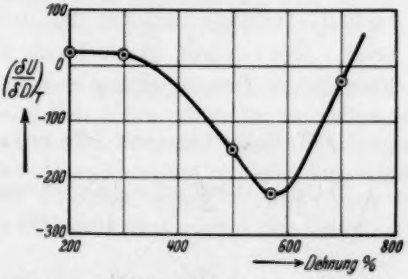


Fig. 5. Abhängigkeit von $(\delta U/\delta D)_T$ von der Dehnung, nach WIEGAND und SNYDER.

[1]) H. PELZER, Mh. Chem. **71** (1938) 444.

stante b bezeichnet aber nichts anderes als $(\delta U/\delta D)_T$. WIEGAND und SNYDER[1]) rechneten ebenfalls einen negativen Wert für die Funktion $(\delta U/\delta D)_T$ bei höheren Dehnungsgraden, wie aus Fig. 5 hervorgeht. Wenn man die aus unseren Messungen ermittelten b-Werte gegen die Dehnung aufträgt, so sieht man einen ähnlichen Verlauf des b-Wertes, wie die Werte von WIEGAND und SNYDER zeigen (Fig. 6). Das Negativwerden des b-Wertes bedeutet übrigens, daß im Kautschuk eine Kraft den Streifen strecken will. Man kann dies ohne weiteres verstehen, da der b-Wert nur bei hohen Dehnungsgraden negativ wird, bei denen die Orientierung der Ketten schon so weitgehend ist, daß sie sich in das Gitter einordnen wollen und dadurch die streckende Kraft bewirken. Wenn die Kristallisation vollzogen ist, steigen die $(\delta U/\delta D)_T$-Werte wieder an, wie aus der Kurve von WIEGAND und SNYDER hervorgeht, während bei den von uns ermittelten Werten ein Ansteigen infolge des Ausschaltens der Kristallisation natürlich unmöglich ist.

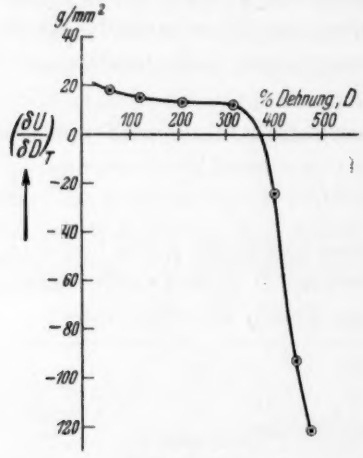


Fig. 6.
Abhängigkeit von $b=(\delta U/\delta D)_T$ von der Dehnung gemessen am Vulkanisat IIIa (siehe Tabelle 3).

Herrn Prof. Dr. H. MARK danken wir bestens für manche wertvolle Ratschläge und für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse. Ebenso gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. A. KAILAN für die freundliche Bereitstellung der Institutsmittel.

[1]) W. B. WIEGAND und J. W. SNYDER, Trans Inst. Rubber Ind. **10** (1934) 234.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

14. Juni 1938.

Über die Diffusion von Elektrolytlösungen.

Von

Kurt Sitte und **Vera Daniel.**

(Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

(Mit 19 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 38.)

Es wird über eine Reihe von Untersuchungen über die Diffusion von Elektrolytlösungen berichtet, die zum Studium der Struktur dieser Lösungen angestellt worden sind. Die wesentlichsten Ergebnisse sind die folgenden:

1. Man kann zeigen, daß auch die Diffusion von Elektrolyten durch eine Differentialgleichung vom Typus der BOLTZMANNschen Gleichung beherrscht wird. Andererseits erweist sich die Auswertung der Diffusionsmessungen nach dieser Gleichung an Stelle der bisher ausschließlich verwendeten FICKschen als unumgänglich notwendig, um zu eindeutig definierten Resultaten zu gelangen. Zwei geeignete Rechenverfahren zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten werden angegeben. — Der Diffusionskoeffizient von Elekrolytlösungen nimmt bei kleinen Konzentrationen der DEBYE-HÜCKELschen Theorie gemäß nach einem Wurzelgesetz ab.

2. Untersuchungen an wässerigen Lösungen von *LiCl*, *LiBr*, *NaCl*, *NaBr*, *NaJ*, *KCl*, *KBr* und *KJ* beweisen die Gültigkeit des Wurzelgesetzes, allerdings nur für sehr kleine Konzentrationen. Schon bei Konzentrationen von etwa 0·05 Mol/Liter ist für alle untersuchten Substanzen der Diffusionskoeffizient beträchtlich größer, als es der Theorie entspricht, und steigt weiter mit wachsender Konzentration. Man kann dieses Verhalten durch die Annahme einer Ionenassoziation im Sinne von BJERRUM und die Wechselwirkung der Ionen mit den Wasserdipolen gemäß der BORNschen Theorie verständlich machen.

3. Untersuchungen an Lösungen von *LiCl* in Methyl- und Äthylalkohol und von *NaJ* in Äthylalkohol ergeben ebenfalls weit höhere Werte für die Diffusionskoeffizienten, als sie die Theorie voraussagt. Man kann auch diese Abweichungen durch die gleichen Effekte, wie sie in Wasser angenommen wurden, ohne weitere Zusatzannahme erklären. Die qualitative Übereinstimmung ist befriedigend, für einen quantitativen Vergleich sind die der Messung zugänglichen Konzentrationen zu hoch.

Die Wanderung der Ionen starker Elektrolyte in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol läßt sich demnach auf die interionischen Kräfte und die Kraftwirkungen zwischen den geladenen Partikeln und den Dipolen des Lösungsmittels allein zurückführen. Die Annahme irgendwelcher spezieller Kräfte in Wasser oder den Alkoholen erscheint nicht gerechtfertigt.

I. Einleitung.

Die Untersuchung der Diffusionsvorgänge in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern ist wohl an hervorragender Stelle zu nennen, wenn man die Methoden zum Studium der molekularen Struktur der Materie diskutiert. Es vereinigt sich hier eine relativ einfache Experimentiertechnik mit einfachen und übersichtlichen Theorien, die dennoch alle wesentlichen und charakteristischen Züge aufzeigen. Hier sei nur kurz auf den Fortschritt hingewiesen, den insbesondere die kinetische Gastheorie den Diffusionsmessungen verdankt, oder die neuen Erkenntnisse über den Mechanismus der Bindung und die Bindungsenergie der Kristalle, die sich ebenfalls auf Diffusionsmessungen stützen. Ebenso nützlich erwiesen sich die Untersuchungen über die Diffusion von kolloiden und kristalloiden Lösungen zur Ermittlung von Teilchengrößen, Viscositäten u. a. m. Allerdings blieb man gerade auf diesem Gebiet lange Zeit auf die Untersuchung stark verdünnter Lösungen beschränkt, da ja eine kinetische Theorie der Flüssigkeiten im Gegensatz zu der der Gase und Festkörper bedeutend schwieriger zu formulieren ist. Dies gilt speziell auch für die Elektrolytlösungen, wo die NERNSTsche Theorie[1]) zwar die Größenordnung der Diffusionskoeffizienten und ihren Wert für unendliche Verdünnung richtig wiedergab, aber schon bei sehr kleinen Konzentrationen nicht mehr zu quantitativer Übereinstimmung führte.

Der Grund für diese Diskrepanzen, die sich — als Inkonstanz des Diffusionskoeffizienten — bei etwas höheren Konzentrationen bei allen Lösungen zeigen, war natürlich klar; er liegt in erster Linie in der von den Theorien vernachlässigten Wechselwirkung der gelösten Partikel untereinander, die zu mit wachsender Konzentration ansteigender Assoziation führt. Außerdem wird natürlich auch die Beeinflussung der Bewegung der gelösten Teilchen durch das Lösungsmittel, die sich in der Hydratation oder Bildung größerer Komplexe, Schwärme, äußert, konzentrationsabhängig sein. In allen Fällen wird sich also ergeben, daß der Diffusionskoeffizient nicht mehr eine Konstante, sondern eine bestimmte Funktion der Konzentration ist, und es war eine Aufgabe der kinetischen Theorie der mäßig verdünnten Lösungen, diesen funktionalen Zusammenhang anzugeben. Die experimentelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wieder kann als

[1]) W. NERNST, Z. physik. Chem. **2** (1888) 613; **4** (1889) 129. M. PLANCK, Wied. Ann. **39** (1890) 161.

geeignetes Kriterium für die Richtigkeit der Theorien gelten, kann Richtlinien für die Weiterbildung der Theorien geben und ihre Fehler aufdecken; sie kann schließlich auch in Fällen, wo der Aufstellung einer exakten Theorie noch unüberwindliche Schwierigkeiten im Wege stehen, zumindest qualitative Hinweise vermitteln, welche etwa die Unterscheidung zwischen verschiedenen möglichen Effekten gestatten.

Von besonderer Bedeutung war natürlich das Studium der Elektrolytlösungen, um so mehr, als auf diesem Gebiet bereits eine wohlausgebildete Theorie durch die Arbeiten von DEBYE und HÜCKEL, ONSAGER, FALKENHAGEN[1]) und anderen vorliegt. Im folgenden soll darum über eine Reihe zusammenhängender Arbeiten berichtet werden, die im hiesigen Institut im Laufe der letzten Jahre zu diesem Gegenstand ausgeführt wurden[2]).

Ein Wort noch über die Versuchsmethodik der Diffusionsmessungen. Die experimentelle Schwierigkeit dieser Messungen lag beinahe ausschließlich darin, daß infolge des sehr langsamen Ablaufes des Diffusionsvorganges gefordert werden muß, geeignete Gefäße tage-, ja wochenlang vollständig erschütterungsfrei und bei exakt gleichbleibender Temperatur zu erhalten, da ganz geringe Konvektionsströmungen das Resultat vollkommen verfälschen könnten. Es wurde daher von FÜRTH[3]) die Forderung nach Mikromethoden der Diffusionsmessungen aufgestellt, deren Vorteil auf der Hand liegt, da doch aus der Dimension des Diffusionskoeffizienten ($cm^2\,sec^{-1}$) folgt, daß eine Verringerung der Lineardimensionen der verwendeten Diffusionskammern auf den n-ten Teil die Meßzeit um einen Faktor $1/n^2$ herabsetzt. Bei Verwendung von Mikromethoden ist es daher tatsächlich möglich, die Versuchszeit auf wenige Minuten herabzudrücken, und für so kurze Zeiten bietet die Forderung nach Erschütterungsfreiheit und Temperaturkonstanz keine wesentlichen Schwierigkeiten mehr. Im hiesigen Institut wurde daher eine Reihe von Mikromethoden ausgearbeitet und ausschließlich angewendet[3])[4]).

[1]) Vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht von H. FALKENHAGEN, Erg. exakt. Naturwiss. **14** (1935) 130. [2]) Vgl. die Reihe: R. FÜRTH, Z. Physik **79** (1932) 275. R. ZUBER, Z. Physik **79** (1932) 280, 291. R. ZUBER und K. SITTE, Z. Physik **79** (1932) 306. K. SITTE, Z. Physik **79** (1932) 320. R. FÜRTH und R. ZUBER, Z. Physik **91** (1934) 609. K. SITTE, Z. Physik **91** (1934) 617, 622, 642, 651. TH. LINHART, Z. Physik **105** (1937) 45. [3]) R. FÜRTH, Physik. Z. **26** (1925) 719. Kolloid-Z. **41** (1927) 300. [4]) E. ULLMANN, Z. Physik **41** (1927) 301. R. FÜRTH und E. ULLMANN, Kolloid-Z. **41** (1927) 304. A. NISTLER, Kolloid-Beih. **28** (1929) 296. R. ZUBER, Physik. Z. **30** (1929) 882. R. ZUBER, K. SITTE, R. ZUBER und R. FÜRTH und TH. LINHART, loc. cit.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß wir mit ihnen durchweg gute Erfahrungen gemacht haben; sie gaben stets genau reproduzierbare Ergebnisse, deren Genauigkeit keinesfalls hinter der aller anderen Methoden zurücksteht, ja sie bei geeigneter Ausführung sogar übertrifft.

Auf eine Beschreibung der Apparaturen, mit denen die im folgenden behandelten Ergebnisse gewonnen wurden, kann hier — von einigen im letzten Teil erwähnten neuen Korrekturen abgesehen — nicht mehr eingegangen werden. Es sind die gleichen, die in der zitierten Reihe ausführlich beschrieben sind, und die in der verbesserten Ausführung von der Firma Carl Zeiß, Jena, unter der Bezeichnung „Mikrodiffusionsapparat nach FÜRTH und ZUBER" in den Handel gebracht wurden.

II. Theoretischer Teil.

Bekanntlich wird der Diffusionstheorie ganz allgemein der von FICK[1]) empirisch gefundene Ansatz zugrunde gelegt, daß der Diffusionsstrom Γ dem Konzentrationsgefälle proportional ist:

$$\Gamma = -D \operatorname{grad} c. \tag{1}$$

Dabei war D, der Diffusionskoeffizient, zunächst als konstant angenommen worden. — Unter dieser Bedingung folgt dann aus (1) das als FICKsche Differentialgleichung bekannte Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c. \tag{2}$$

Ferner läßt sich D einerseits für ungeladene kugelförmige Teilchen sofort auf die Teilchenradien a und die Viscosität η des Lösungsmittels zurückführen:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \tag{3}$$

(EINSTEINsche Formel)[2]) und andererseits für vollständig dissoziierte Elektrolyte auf die Beweglichkeiten U und V und die Wertigkeiten z_a und z_k des Anions bzw. Kations in der PLANCKschen Verallgemeinerung der NERNSTschen Formel[3])

$$D = kT \cdot UV \frac{z_a + z_k}{z_a U + z_k V}. \tag{4}$$

Die formale vollkommene Analogie der FICKschen Differentialgleichung (2) mit der Differentialgleichung der Wärmeleitung ermöglichte es, daß man die weitgehend ausgebildete analytische

[1]) A. FICK, Pogg. Ann. **94** (1855) 59. [2]) A. EINSTEIN, Ann. Physik **17** (1905) 549. [3]) W. NERNST, Z. physik. Chem., loc. cit. M. PLANCK, Ann. Physik, loc. cit.

Theorie der Wärmeleitung einfach auf den Diffusionsvorgang übertrug und die bekannten Lösungen einer Differentialgleichung vom Typus (2) mit den den Experimenten entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen zur Bestimmung von D benützte. Diese bis in die neueste Zeit allen Messungen zugrunde gelegte Annahme enthält aber eine wesentliche Inkorrektheit, sobald die Bedingung, die von (1) zu (2) führt, nicht mehr zutrifft, sobald also D nicht mehr als konstant angesehen werden darf. In diesem Fall kann keinesfalls die FICKsche Gleichung (2) zur Ermittlung der Funktion $D(c)$ herangezogen werden. Merkwürdigerweise ist dieser Umstand nahezu allen Forschern, die sich mit dem Diffusionsproblem beschäftigen, entgangen, oder sie maßen ihm — irrtümlich, wie wir an Hand von Beispielen zeigen werden — keine wesentliche Bedeutung bei. Jedenfalls haben beinahe alle Autoren unbekümmert ihre Messungen nach der FICKschen Gleichung (2) ausgewertet, und darum kann man einem Großteil der in der Literatur angegebenen Ergebnisse über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nicht mehr als qualitative Bedeutung zubilligen.

Da nun aber, wie schon einleitend erwähnt wurde, gerade die Angabe der Funktion $D(c)$ als wesentlichste Aufgabe aller Diffusionsmessungen gelten muß, sofern sie zum Studium der Struktur der Lösungen angestellt werden, steht man also vor der Aufgabe, statt Gleichung (2) eine exaktere Differentialgleichung der Diffusion anzugeben. Es liegt nahe, den Ansatz (1) aufrechtzuhalten und nur die Annahme der Konstanz von D fallen zu lassen. Man erhält dann statt (2) die sogenannte BOLTZMANNsche Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \cdot \operatorname{grad} c) \tag{5}$$

in der D noch als Funktion von c anzusehen ist. Die Integration dieser Gleichung ist allerdings wesentlich komplizierter als die von (2) und im allgemeinen überhaupt nicht geschlossen durchführbar.

Wir beschränken uns in der folgenden Darstellung auf den unseren Versuchen angepaßten Fall, der durch die Anfangsbedingung charakterisiert ist, daß zur Zeit $t = 0$ der eine Halbraum von einer homogenen Lösung mit der Konzentration c_1, der andere von einer Lösung mit der Konzentration c_2 ganz erfüllt ist. Ferner können wir unseren Diffusionsvorgang als eindimensionales Problem auffassen, so daß sich (5) reduziert zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{5a}$$

und sich die Anfangsbedingungen in der Form: $c = c_1$ für $x < 0$ und $c = c_2$ für $x > 0$ schreiben lassen. In diesem Fall gelingt die Integration der BOLTZMANNschen Gleichung, wenn man noch annimmt, daß c nur eine Funktion von $x/\sqrt{t}$ allein ist. Diese zunächst willkürliche Annahme läßt sich aber leicht experimentell prüfen und bestätigen: Da doch die Messungen gerade zu bestimmten Zeiten jeweils den Ort ergeben, an dem eine bestimmte Konzentration herrschte, braucht man nur die einzelnen Meßpunkte in einem $x/\sqrt{t}$-Diagramm einzutragen. Ist unsere Annahme richtig, so müssen alle zu einer Konzentration gehörigen Meßpunkte auf einer Geraden liegen, deren Neigung $y = x/\sqrt{t}$ eben dann den Diffusionsvorgang für die entsprechende Konzentration eindeutig festlegt. In Fig. 1 ist ein aus älteren Messungen stammendes Diagramm dieser Art (aus dem Diffusionsprozeß einer normalen *KCl*-Lösung gegen Wasser) dargestellt, und man sieht, daß sich die einzelnen Meßpunkte tatsächlich sehr gut durch Gerade verbinden lassen. Im letzten Teil sollen noch einige andere Kurven dieser Art diskutiert werden.

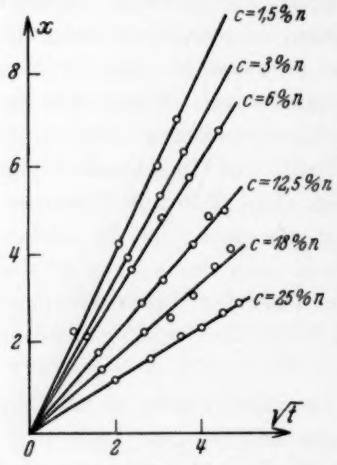


Fig. 1. $^1/_1$ norm. *KCl*—Wasser.

Um zu einer bequemen Auswertung von (5) zu kommen, formen wir noch durch Einführung einer neuen Variablen w, der reziproken Verdünnung, um, die durch $w = (c - c_2)/(c_1 - c_2)$ definiert ist, und erhalten als Lösung der BOLTZMANNschen Gleichung:

$$D = -\frac{1}{2}\frac{dy}{dw}\int_0^w y\,dw. \tag{6}$$

Da die Messungen gerade die Funktion $y(c)$ ergeben, kann man aus (6) direkt D berechnen und in einigen Fällen — besonders bei den im letzten Abschnitt behandelten Diffusionsmessungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln — hat sich diese Formel auch bewährt. In anderen Fällen dagegen erlauben die Messungen nicht, eine Bestimmung der Richtungstangenten dy/dw und des Integrals mit hinreichender Sicherheit auszuführen. Man verwendet dann besser ein Näherungsverfahren, das von der den gleichen Anfangsbedingungen ent-

sprechenden Lösung der FICKschen Gleichung ausgeht. Diese Lösung lautet:

$$D = \frac{x^2}{t} \frac{1}{4[\Psi(1-2/v)]^2} = \frac{x^2}{t} f(v). \tag{7}$$

Darin bedeutet Ψ die inverse Funktion des GAUSSschen Fehlerintegrals Φ

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$$

und $v = (c_1 - c_2)/(c - c_2)$ die Verdünnung $1/w$. Führt man nämlich statt der Größe y die Abweichungen $z = y_0 - y$ ein, wobei $y_0 = D_0/f(v)$ bedeutet und D_0 den Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, so läßt sich, da für unendliche Verdünnung die FICKsche Gleichung mit dem NERNSTschen Diffusionskoeffizienten für Elektrolyte gelten muß, Gleichung (6) auf die Form

$$D = D_0 + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{D_0}}{\pi} e^{-\Psi^2} \frac{dz}{dw} - \sqrt{\pi D_0}\, e^{\Psi^2} \int_0^w z\,dw - \frac{1}{2} \frac{dz}{dw} \int_0^w z\,dw \tag{8}$$

bringen. Die Werte von dz/dw und des hier eingehenden Integrals lassen sich durch numerische oder graphische Methoden relativ einfach und mit größerer Genauigkeit als die in (6) eingehenden Größen ermitteln.

Wenn wir allerdings zu Elektrolytlösungen übergehen, so ist es gar nicht von vornherein klar, daß der Diffusionsvorgang überhaupt durch eine Gleichung vom Typus der BOLTZMANNschen (5) beschrieben werden kann. Die Diffusion von Elektrolyten gehört zunächst in den Bereich der Diffusionsprozesse unter Einwirkung äußerer Kräfte, die hier durch die Ladungen der wandernden Elektrolytionen und die Felder der sie umgebenden Ionen hervorgerufen werden. Nach der allgemeinen Diffusionstheorie würde der Vorgang also durch eine Differentialgleichung der Gestalt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D_0 \operatorname{grad} c - c\mathfrak{v}) = \operatorname{div}(D_0 \operatorname{grad} c - c \cdot B\mathfrak{k}) \tag{9}$$

beschrieben werden, in der $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit der von der äußeren Kraft $\mathfrak{k}$ hervorgerufenen Konvektionsströmung und B die Beweglichkeit der Teilchen bedeutet. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß in unserem Fall Gleichung (9) zu einer Gleichung vom Typus der BOLTZMANNschen umgeformt werden kann. Dies beruht darauf, daß man die Kraft $\mathfrak{k}$ aus einem skalaren Potential ableiten kann:

$$\mathfrak{k} = -e \cdot \operatorname{grad} \varphi \tag{10}$$

und φ nur eine Funktion der Konzentrationen c_a und c_k des Anions und Kations ist, nicht aber von anderen Größen wie dem Konzentrationsgefälle oder vom Ort explizit abhängt. In diesem Falle können wir (10) umformen in

$$\mathfrak{k} = -e \operatorname{grad} \varphi = -e \frac{d\varphi}{dc} \operatorname{grad} c \tag{10a}$$

und erhalten, wenn wir (10a) in (9) einsetzen, als Differentialgleichung der Diffusion von Elektrolyten

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}\left(D_0 \operatorname{grad} c + Bec \frac{d\varphi}{dc} \operatorname{grad} c\right) = \operatorname{div}(D^* \operatorname{grad} c) \tag{11}$$

wobei zur Abkürzung der neue Diffusionskoeffizient

$$D^* = D_0 + Bec \frac{d\varphi}{dc} \tag{12}$$

eingeführt ist. Diese Gleichung (11) ist aber tatsächlich von der Gestalt der BOLTZMANNschen Gleichung (5), und wir können unsere Formeln (7) oder (8) zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten heranziehen. Allerdings bezieht sie sich zunächst auf die Wanderung einer einzelnen Ionensorte, aber man kann natürlich die Verteilung der Gesamtkonzentration sofort durch Addition aus denen der Einzelionen gewinnen, und wegen der Linearität der Gleichung (11) erhalten wir für die Gesamtkonzentration wieder eine BOLTZMANNsche Differentialgleichung.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse setzt also noch nichts über die spezielle Theorie der Elektrolyte voraus. Will man allerdings die Diffusionsmessungen wirklich zum Studium der Eigenschaften der Elektrolytlösungen anwenden, so muß man jetzt der DEBYE-HÜCKELschen Theorie die Werte für das Potential φ entnehmen. In einer ausführlichen Arbeit haben ONSAGER und FUOSS[1]) den Diffusionsprozeß von Elektrolytlösungen studiert und kommen zu einer Darstellung in Form einer Diffusionsmatrix, die das Problem der Diffusion einer beliebigen Anzahl von Elektrolyten in einem bestimmten Lösungsmittel beherrscht. Nahezu gleichzeitig wurde von SITTE[2]) eine vereinfachte Diffusionstheorie vorgeschlagen, die für das Potential φ direkt den statischen Wert der DEBYE-HÜCKELschen Theorie benutzt. Beide Theorien ergeben im übrigen für den Grenzfall stark verdünnter Lösungen ein Wurzelgesetz:

$$D = D_0(1 + A \cdot \sqrt{c}) \tag{13}$$

[1]) L. ONSAGER und R. M. FUOSS, J. physic. Chem. **36** (1932) 2689.
[2]) K. SITTE, Z. Physik **79** (1932) 320.

mit etwas verschiedenen Konstanten A. Für höhere Konzentrationen müßten die Werte ein wenig über den aus dem Wurzelgesetz folgenden liegen. Starke Abweichungen von einem Wurzelgesetz hingegen oder ein anderes Verhalten bei den kleinsten Konzentrationen müßte als Versagen der DEBYE-HÜCKELschen Theorie gedeutet werden oder das Auftreten eines neuen, in dieser Theorie nicht berücksichtigten Effektes anzeigen. In Hinblick auf diesen Punkt wären also die Diffusionsmessungen an Elektrolyten in erster Linie zu diskutieren.

III. Diffusionsmessungen an wässerigen Elektrolytlösungen.

Eine quantitative Diskussion der bisherigen Resultate ist leider durch den oben erwähnten Umstand wesentlich erschwert, daß nahezu alle Autoren bisher mit dem FICKschen Gesetz operiert haben und ihre Ergebnisse daher nicht als vollkommen korrekt gelten können. Erwähnt seien aus der letzten Zeit die Arbeiten von CLACK[1]), JANDER und WINKEL[2]), MCBAIN und Mitarbeitern[3]) und DAVIES[4]). Übereinstimmend ergaben sie in fast allen Fällen im Gebiet der kleinsten Konzentrationen eine beträchtliche Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit wachsender Konzentration, die immer schwächer wird und in vielen Fällen in eine Zunahme übergeht.

Die BOLTZMANNsche Gleichung ist außer bei den Messungen von GERLACH[5]) und MÜNTER[6]), die aber nur organische Stoffe untersuchten, nur von ZUBER und SITTE[7]) für Untersuchungen an Elektrolytlösungen zur Auswertung herangezogen worden. Diese letztgenannten Versuche sollen hier noch einmal diskutiert werden.

Untersucht wurden insgesamt acht Salze: *LiCl*, *LiBr*, *NaCl*, *NaBr*, *NaJ*, *KCl*, *KBr* und *KJ* nach der ZUBERschen Mikromethode. Die starken Abweichungen von den NERNSTschen, bei unendlicher Verdünnung richtigen Werten des Diffusionskoeffizienten, die schon bei kleinen Konzentrationen auftreten, haben zur Folge, daß die aus verschiedenen Diffusionsreihen mit ungleichen Ausgangskonzentrationen für eine bestimmte Konzentration berechneten Diffusions-

[1]) B. W. CLACK, Proc. physic. Soc. **36** (1929) 313. [2]) G. JANDER und A. WINKEL, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 97. [3]) J. W. MACBAIN und TSIU HSIEN LIU, J. Amer. physic. Soc. **53** (1931) 59. M. E. LAING und MACBAIN, J. Amer. physic. Soc. **55** (1933) 545. J. W. MACBAIN und C. R. DAWSON, J. Amer. physic. Soc. **56** (1933) 52; Proc. Roy. Soc. London (A) **148** (1935) 32. [4]) B. J. DAVIES, Philos. Mag. (7) **15** (1933) 489. [5]) B. GERLACH, Ann. Physik (5) **10** (1931) 437. [6]) E. MÜNTER, Ann. Physik (5) **11** (1931) 558. [7]) R. ZUBER und K. SITTE, Z. Physik **79** (1932) 306.

koeffizienten Streuungen aufweisen, die weit außerhalb der Versuchsfehler liegen. Berechnet man hingegen die Koeffizienten nach Gleichung (8), so liegen die aus den einzelnen Serien erhaltenen Werte dicht beieinander, unterscheiden sich aber stark von den FICKschen. In Fig. 2 ist dieses Verhalten gezeigt: Die Kreise bedeuten die nach dem FICKschen Gesetz in Versuchsreihen mit verschiedener Ausgangskonzentration berechneten Diffusionskoeffizienten, die Kreuze Mittelwerte aus den BOLTZMANNschen, die Striche die Ungenauigkeiten. Es ist deutlich zu ersehen, daß die FICKsche Gleichung tatsächlich keine eindeutige Definition des Diffusionskoeffizienten erlaubt.

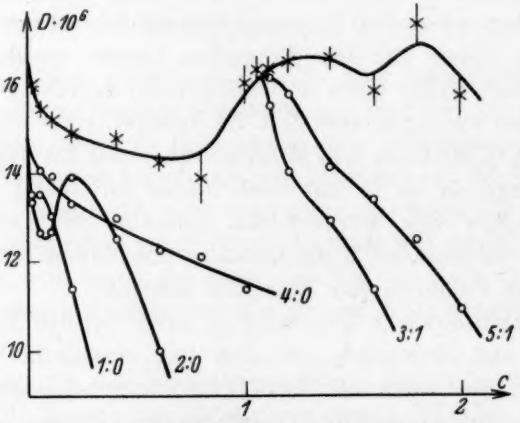


Fig. 2. *KJ*—Wasser (*c* in Volumprozent).

Die Ergebnisse der Versuche sind in Fig. 3 bis 10 dargestellt[1]). Um einen Vergleich mit der Theorie durchführen zu können, haben wir gemäß den Ausführungen des zweiten Abschnittes als Abszisse die Wurzel aus der Konzentration gewählt. In der unteren Skala sind die entsprechenden Werte der Äquivalentkonzentration γ hinzugefügt, die uns eine Abgrenzung des Bereichs abzuschätzen erlauben, innerhalb dessen eine Übereinstimmung mit der DEBYE-HÜCKELschen

[1]) Diese Werte unterscheiden sich von den bei ZUBER und SITTE (loc. cit.) angegebenen nur dadurch, daß der Berechnung nicht, wie dort, die theoretischen NERNSTschen Diffusionskoeffizienten zugrunde gelegt wurden, sondern die aus den Versuchen extrapolierten. Man erhält damit vor allem für die Kurvenanfänge bessere Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchsreihen. Die Kreise bedeuten jeweils die Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten aus allen Versuchsreihen.

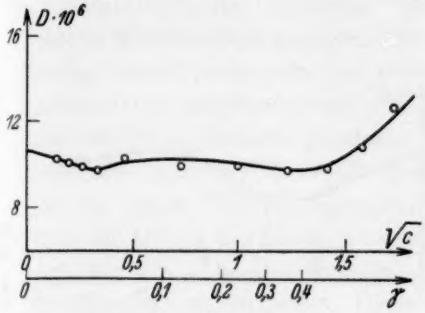


Fig. 3. *LiCl*—Wasser.

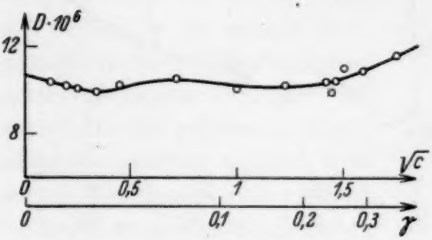


Fig. 4. *LiBr*—Wasser.

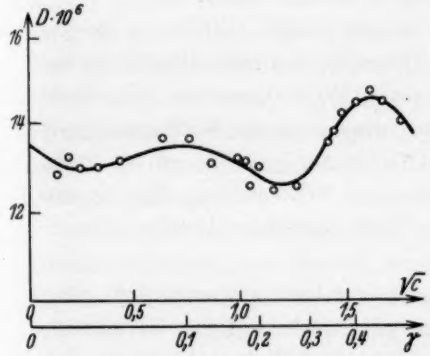


Fig. 5. *NaCl*—Wasser.

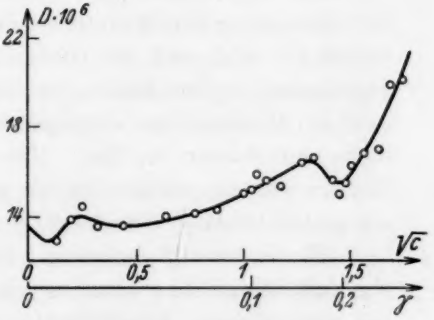


Fig. 6. *NaBr*—Wasser.

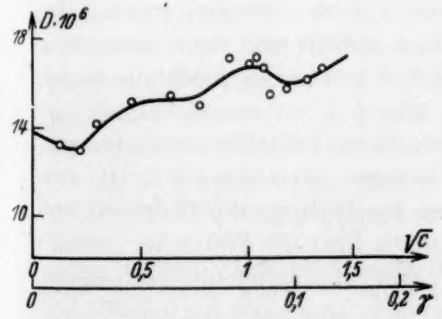


Fig. 7. *NaJ*—Wasser.

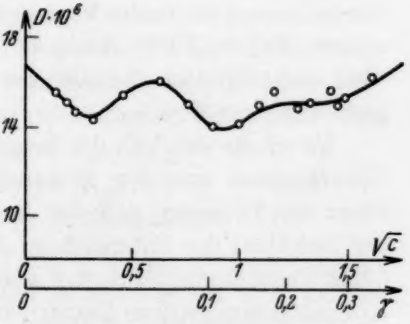


Fig. 8. *KCl*—Wasser.

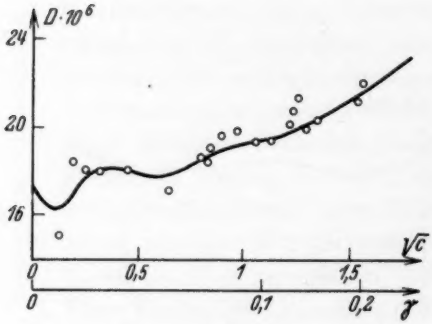


Fig. 9. *KBr*—Wasser.

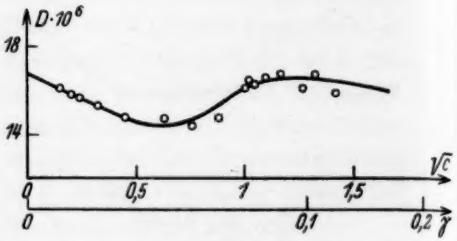


Fig. 10. *KJ*—Wasser.

Theorie überhaupt gefordert werden kann. Ganz grob kann wohl im Durchschnitt $\gamma = 0{\cdot}1$ als obere Grenze gesetzt werden.

Man sieht nun, daß bei drei Salzen: *NaCl*, *NaBr*, *KBr* die Schwankungen der D-Werte bei den kleinsten Konzentrationen so beträchtlich sind, daß die Gültigkeit eines Wurzelgesetzes keinesfalls geschlossen werden kann. Ob dies auf ungenügende Meßgenauigkeit oder ein tatsächliches Versagen der Theorie zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden. (Die zulässige Schwankung für unsere Mittelwerte aus etwa acht bis zehn Versuchsreihen beträgt durchschnittlich etwa $\pm\, 0{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$.)

Alle anderen Substanzen, *NaJ* am wenigsten ausgeprägt, aber ebenfalls deutlich erkennbar, zeigen ein merkwürdiges Verhalten: bei ganz kleinen Konzentrationen ein beträchtliches Absinken der D-Werte, das sich gut durch ein Wurzelgesetz (eine Gerade in unseren Diagrammen) darstellen läßt, aber bald einen Wiederanstieg der Werte des Diffusionskoeffizienten und dies bereits bei Konzentrationen, bei denen man noch kein Versagen der Theorie erwarten würde. In einigen Fällen (*LiBr*, *NaJ*, *KCl*) folgt sodann eine neue Abnahme. Von einem glatten Verlauf der $D(c)$-Kurve kann jedenfalls nicht gesprochen werden.

Es erhebt sich nun die Frage, wie dieses Verhalten zu deuten sei. Überraschend und für Elektrolytlösungen charakteristisch ist vor allem die Tatsache, daß der Anstieg des Diffusionskoeffizienten bei der Mehrzahl der untersuchten Salze bis über die Werte bei unendlicher Verdünnung führt, daß also die Beweglichkeiten mit wachsender Konzentration größere Beträge annehmen, als sie den bei unendlicher Verdünnung ungehindert diffundierenden Ionen zukommt!

Eine einfache Überlegung zeigt aber, daß schon die elektrostatischen Kräfte allein genügen, um zumindest qualitativ alle Besonderheiten dieses Verhaltens der Diffusionskoeffizienten zu deuten. Wir greifen dazu auf eine Arbeit von BORN[1]) zurück, in der gezeigt wird, daß die Beweglichkeit geladener Kügelchen in einer Dipolflüssigkeit wesentlich geringer ist als die gleichgroßer ungeladener Partikel. Das Prinzip dieser Überlegungen ist folgendes: Da die geladenen Kügelchen die Dipole des Lösungsmittels nach sich ausrichten müssen, wird sich um ein ruhendes Teilchen irgendeine Gleichgewichtsverteilung der Dipolachsen einstellen. Diese wird gestört, wenn sich das Teilchen bewegt; es muß die Achsen seiner Bewegung nachdrehen und verbraucht dazu eine gewisse Kraft, die sich als zusätzlicher Reibungswiderstand äußert. Es wird also der Gesamtwiderstand der geladenen Kugel größer sein als der der ungeladenen, oder der scheinbare Radius der (nicht direkt beobachtbaren) Kugel, wie man ihn aus Beweglichkeitsmessungen errechnen würde, größer als der wahre. BORN benutzt seine Berechnungen zur Bestimmung der „wahren Ionenradien" und kann unter anderem zeigen, daß einige Unstimmigkeiten in der Systematik der Ionenradien sich auf diesem Wege beseitigen lassen.

Wir verbinden diese Überlegungen mit den Vorstellungen der Ionenassoziation, wie sie vor allem von BJERRUM[2]) oder GRONWALL, LA MER und STRANDVED[3]) angestellt und in neuerer Zeit unter anderem von FUOSS und KRAUS[4]) mehrfach angewendet wurden. Diese Annahme besagt bekanntlich, daß alle ungleich geladenen Ionen, die sich bis über einen gewissen Minimalabstand hinaus einander genähert haben, für die Dauer ihrer Annäherung wie ein ungeladenes Teilchen behandelt werden müssen. Nehmen wir nun an, daß ein nicht zu vernachlässigender Bruchteil α aller Ionen in diesem Sinne assoziiert ist, so setzt sich der Diffusionsstrom Γ aus zwei Teilen zusammen, von denen der eine aus den freien Ionen besteht, die mit dem Diffusionskoeffizienten $D^*(c)$ gemäß (13) diffundieren, der andere aus den assoziierten mit einem Koeffizienten D_a. Es gilt also:

$$\begin{aligned}\Gamma &= -D^*(c)\,\mathrm{grad}\,[(1-\alpha)c] - D_a\,\mathrm{grad}\,(\alpha c)\\ &= -D^*(c)\,\mathrm{grad}\,c - (D_a - D^*(c))\,\mathrm{grad}\,(\alpha c)\end{aligned}$$

---

[1]) M. BORN, Z. Physik **1** (1920) 221. [2]) N. BJERRUM, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **7** (1926) H. 9. [3]) T. H. GRONWALL, V. K. LA MER und K. SANDVED, Physik. Z. **29** (1928) 358. [4]) R. M. FUOSS und C. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **55** (1934) 55, 476, 1019, 2387, 3614; **57** (1935) 1.

oder, da α noch von c abhängt:

$$\Gamma = -\left\{D^*(c) + (D_a - D^*(c))\left(\alpha + c\frac{d\alpha}{dc}\right)\right\} \operatorname{grad} c = -\bar{D} \operatorname{grad} c, \quad (14)$$

wobei $\bar{D}$ nach (1) den „tatsächlichen" Diffusionskoeffizienten vorstellt, der sich nach (14) aus der Gleichung:

$$\bar{D} = D^*(c) + (D_a - D^*(c))\left(\alpha + c\frac{d\alpha}{dc}\right) \quad (15)$$

berechnen läßt. Da nun nach den Bornschen Überlegungen D_a größer als D_0 sein muß, muß auch $D_a - D^*(c)$ größer als Null sein, und da ferner α mit wachsendem c zunimmt, also $d\alpha/dc > 0$ gilt, ist der zweite Summand in (15) gewiß positiv und $\bar{D}$ tatsächlich größer als der theoretische Wert nach der Debye-Hückelschen Theorie.

Auch der weitere Verlauf der gemessenen $\bar{D}(c)$-Kurven, das zweite Absinken und der zweite Anstieg, ist qualitativ auf die gleiche Weise verständlich: Der neue Abfall wäre ein Kriterium für das Auftreten von Assoziationen dreier Ionen, da derartige Komplexe sich nach außen wieder wie geladene Partikel verhalten müssen und darum eine verringerte Beweglichkeit besitzen, der Anstieg deutet auf die Assoziation von vier Ionen zu einem größeren ungeladenen Komplex hin. Bei etwas weiterer Verfeinerung der Meßgenauigkeiten hätte man in den Diffusionsmessungen eine Möglichkeit zur Prüfung der Fuossschen Abschätzung der Konzentrationsgrenzen, für welche höhere Assoziationen auftreten.

Denkbar ist ferner eine Abschätzung für die Assoziationsgrade aus Diffusionsmessungen. Wenn wir $\bar{D}$, D_a und $D^*(c)$ kennen, läßt sich (15) als Differentialgleichung für die unbekannte Funktion $\alpha(c)$ auffassen:

$$\alpha + c\frac{d\alpha}{dc} = \frac{\bar{D} - D^*}{D_a - D^*} = F(c). \quad (16)$$

Da die Funktion $F(c)$ den Versuchsdaten entnommen werden kann, erhält man α aus:

$$\alpha = \frac{1}{c}\int_0^c F(c)\,dc. \quad (17)$$

Das Integral läßt sich am einfachsten durch ein graphisches Verfahren berechnen. Das Verfahren scheitert leider an der Unmöglichkeit einer genauen Angabe von D_a; in diesem Punkte ist der Willkür breitester Raum gelassen. Man kann z. B. der Bornschen Theorie die gesuchten Werte entnehmen, indem man etwa die Nernstschen D_0-Werte als Diffusionskoeffizienten geladener Kugeln auffaßt und die D_a als die der entsprechenden ungeladenen Teilchen. Eine derartige

Berechnung ist in der fünften Mitteilung der zitierten Reihe von Diffusionsuntersuchungen durchgeführt worden. Man kommt bei $\gamma = 0{\cdot}1$ für den Assoziationsgrad zu Werten zwischen 4 und 13%, wenn man einen ziemlich unsicheren (*KBr*) ausschließt — also ziemlich hohe, aber nicht sinnlose Zahlen. Immerhin kann man ihnen natürlich keine quantitative Bedeutung zubilligen, da die ihnen zugrundeliegende Bornsche Theorie quantitativ unzulässige Annahmen macht und daher zwar zur Deutung, aber nicht zur Berechnung der Effekte herangezogen werden darf. Exakter wäre es, z. B. aus Messungen der Verdünnungswärme, wie sie von Nernst und seinen Mitarbeitern[1]) oder von Zirkler[2]) ausgeführt wurden, die Werte für a zu entnehmen, da/dc graphisch zu bestimmen und umgekehrt aus (15) D_a zu ermitteln. Man könnte so zu einer Korrektur und Weiterentwicklung der Bornschen Theorie kommen. Leider ist das bisher zur Verfügung stehende Material noch zu unvollständig, als daß man diesen Weg schon mit Erfolg beschreiten könnte.

Jedenfalls kommen wir zu dem Schluß, daß die Annahmen der Bornschen Theorie und der Ionenassoziation im Sinne von Bjerrum ohne jede Zusatzannahme über nichtelektrostatische, „chemische" Kräfte eine qualitative Deutung des experimentellen Befundes der Diffusionsmessungen an wässerigen Lösungen starker Elektrolyte erlauben. Um die Richtigkeit dieser Deutung noch auf einem anderen Wege zu prüfen bzw. festzustellen, ob sie auf die wässerigen Lösungsmittel beschränkt bleibe, wurden die Versuche auf alkoholische Lösungen der gleichen Elektrolyte ausgedehnt.

IV. Diffusionsmessungen an nichtwässerigen Elektrolytlösungen[3]).

Untersucht wurden Lösungen von *LiCl* in Methylalkohol und Äthylalkohol und von *NaJ* in Äthylalkohol, und zwar mit dem oben erwähnten Mikrodiffusionsapparat von Fürth und Zuber. Allerdings mußte für diese Versuche die Fassung der Diffusionskammer aus Metall und wesentlich massiver ausgebildet werden, da ein vollkommen exakter Führungsspalt für den Schieber noch wichtiger war als bei den Versuchen in wässerigen Lösungen. Es mußte nämlich auf die früher verwendete Abdichtung des Schieberspalts durch

[1]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht: W. Orthmann, Erg. exakt. Naturwiss. **6** (1927) 155. [2]) J. Zirkler, Z. Physik **69** (1931) 515. Z. physik. Chem. (A) **163** (1932) 1; **164** (1933) 134. [3]) Auszug aus der Prager Doktordissertation von V. Daniel.

Vaseline oder ähnliche Mittel verzichtet werden, da sie sich alle in den Alkoholen lösen. Die Kammer selbst war etwas größer als bei den älteren Versuchen: 25 mm hoch, 1·5 mm breit und 20 mm lang. Als geeignetes Bindemittel zwischen Metallblock und Prisma (es muß reversibel sein und in den verwendeten Flüssigkeiten unlöslich) stellte sich Gelatinekitt heraus, der nach dem Trocknen mit Benzol gehärtet worden war. Eventuelle Fugen wurden durch eine Paraffindichtung an der Außenwand abgedichtet.

Bei den Messungen traten einige neue Fehlerquellen auf, die in Wasser vernachlässigbar waren. Erstens konnte man beobachten, daß der Brechungsindex der Flüssigkeit zunahm, wenn man die mit reinem Lösungsmittel gefüllte Kammer einige Minuten stehen ließ. Es zeigte sich, daß dies durch die Hygroskopie der Lösungsmittel bedingt war, die sehr schnell aus der Luft Wasser aufnehmen. Der Effekt verschwand, wenn man die Kammer sorgfältig abdeckte. Dagegen beobachtete man jetzt bei längerer Meßzeit eine Abnahme des Brechungsindex mit der Zeit. Der Grund dafür lag in Temperaturänderungen in der Kammer, die sich infolge der starken Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex der Alkohole stark bemerkbar machten. Es mußte also ein Thermoelement in die Kammer eingeführt werden, das die Temperatur in jedem Augenblick zu registrieren erlaubte. Die Zuführung desselben geschah durch den Kammerdeckel, und die zweite Lötstelle befand sich in einem mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Dewargefäß. Dadurch, daß gleichzeitig die Temperatur in der Kammer gemessen und die Veränderung des Brechungsindex abgelesen werden konnte, war eine strenge Kontrolle auf andere störende Einflüsse oder Fehlerquellen möglich. Beispielsweise konnte sofort festgestellt werden, ob der Kammerdeckel dicht schließe und das Eindringen von Wasserdampf tatsächlich verhindere.

Es zeigte sich regelmäßig, daß während einer Messung die Temperatur in der Kammer stieg, obwohl alle Wärmequellen aus der Umgebung des Diffusionsapparates sorgfältig entfernt waren und sogar das Licht der *Hg*-Lampe noch durch ein Wasserfilter geschickt wurde. Dieser Effekt erklärt sich daraus, daß während des Füllens der Kammer und des Reinigens diese nicht abgedeckt sein kann, daß also in dieser Zeit Flüssigkeit verdunstet und dadurch ihre Temperatur unter die der Umgebung sinkt. Nach dem Abdecken kommt es dann zum allmählichen Temperaturausgleich. Die Änderungen der Temperatur während einer Versuchsreihe betrugen immerhin $^1/_2°$ bis $^3/_4°$ C.

Diese Temperatursteigerung hat einen beträchtlichen Einfluß auf die Messung. Der Meßvorgang besteht doch darin, daß man zu verschiedenen Zeiten die Stellen sucht, an denen ein bestimmter Brechungsindex herrscht. Daraus kann man aber nur dann auf die Anwesenheit einer bestimmten Konzentration schließen, wenn die Temperatur konstant wäre oder zumindest die Abweichungen, die infolge der Temperaturschwankungen auftreten können, unbeträchtlich. Das war zwar bei den Messungen in Wasser der Fall, aber die wesentlich stärkere Abhängigkeit des Brechungsindex der Alkohole von der Temperatur einerseits und der beträchtliche, regelmäßige Gang der Temperatur mit der Zeit bei den Messungen andererseits bringen es mit sich, daß man keinesfalls die gemessenen Wertepaare (x', t) einer konstanten Konzentration zuschreiben darf.

Wenn man aber im ganzen Verlauf der Messung die Temperatur mitregistriert, so läßt sich diese Schwierigkeit beseitigen. Der Vorgang ist wohl klar und sei hier nur angedeutet: Die bei konstanter Einstellung ermittelten Wertepaare (x', t) entsprechen einer zeitlich variablen, zunächst unbekannten Konzentration c', an Stelle der der Eichung entsprechenden c. Wir setzen $c' = c + \Delta c$, wobei also Δc noch eine Funktion der Zeit ist. Diese kann man aber aus den Eichkurven und der gemessenen Temperaturfunktion $T(t)$ sofort angeben. Den Δc entsprechen nun Abweichungen der experimentell gefundenen Funktionen $x'(t)$ um $\Delta x(t)$ von den für konstantes c gesuchten Werten $x(t)$. Nun kann man aber die Δx aus den $\Delta c(t)$ berechnen, wenn man dx/dc als Funktion von c und t kennt. Für ein bestimmtes t gilt $\Delta x = dx/dc \cdot \Delta c$, wobei dx/dc an einer Stelle zwischen c' und $c = c' - \Delta c$ zu nehmen ist. Die dx/dc lassen sich gerade aus den gemessenen Kurven $x'(t)$ entnehmen, indem man bei festgehaltenem t die Änderungen zweier benachbarter untersuchter Konzentrationen c_n und c_{n-1}, $\Delta c = c_n - c_{n-1}$ bildet und mit den zugehörigen Änderungen der x-Werte als Funktion der Konzentration zusammenfaßt. Damit kann man also aus den bei konstantem Brechungsindex gemessenen Kurven $x'(t)$ die gesuchten $x(t)$-Diagramme ableiten.

Die Fig. 11 bis 13 zeigen nochmals diesen Gang an. Fig. 11 stellt die gemessenen, durch Temperaturinkonstanz verfälschten $x'(t)$-Funktionen dar. Fig. 12 den zugehörigen zeitlichen Temperaturverlauf, Fig. 13 die aus beiden und den Eichkurven berechneten wahren $x(t)$-Diagramme. In Fig. 11 und 13 ist als Abszisse $\sqrt{t}$ gewählt worden, um die in Abschnitt 2 erwähnte Forderung der Linearität der $x - \sqrt{t}$-Kurven

zu prüfen. Bei der Berechnung der Fig. 13 ist allerdings noch eine dritte, neue Fehlerquelle mit berücksichtigt, die ebenfalls neu auftrat.

Diese Fehlerquelle äußert sich darin, daß die Konzentration $(c_1+c_2)/2$, die theoretisch immer auf Schieberniveau bleiben sollte, im

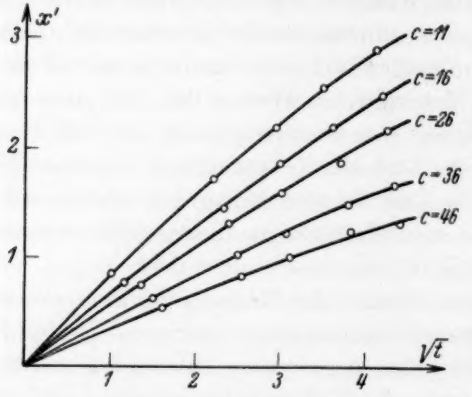


Fig. 11. *LiCl*—Äthylalkohol (c in willkürlichen Einheiten).

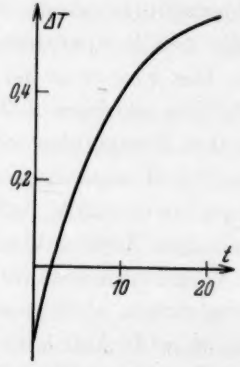


Fig. 12. Temperaturverlauf während einer Messung.

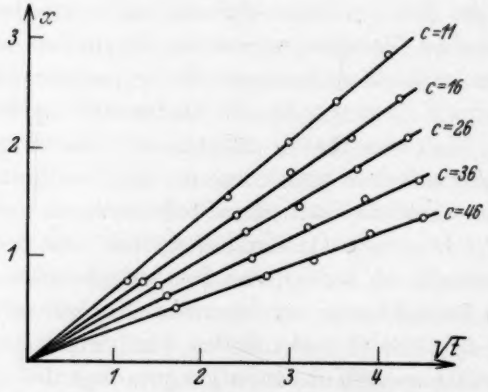


Fig. 13. *LiCl*—Äthylalkohol (korrigiert).

Laufe der Zeit stets ein wenig unter dieses Niveau sinkt. Der Grund dafür ist wohl in einer unvermeidlichen geringen Undichtigkeit des Schiebers zu suchen. Man kann auch den Einfluß dieses Fehlers empirisch beseitigen, indem man die Höhe der Mittelkonzentration als Funktion der Zeit mit mißt und sämtliche Höhen x auf dieses Niveau bezieht. Eine Rechtfertigung für dieses Vorgehen kann man

schon darin sehen, daß die mit den drei Korrekturen versehenen $x-\sqrt{t}$-Kurven in allen Fällen ausgezeichnete Gerade werden.

Die Ergebnisse der so korrigierten Messungen sind in Tabelle 1 bis 3 und den Fig. 14 bis 16 dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten sind nach Gleichung (6) berechnet, also frei von allen Unsicherheiten einer Extrapolation. Die Genauigkeit ist etwas geringer als bei den wässerigen Lösungen; man muß mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung von etwa $\pm 1{\cdot}1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ rechnen. Da die angegebenen Daten durchschnittlich aus vier Meßreihen gewonnen wurden, reduziert sich die Unsicherheit der Diffusionskoeffizienten in Äthylalkohol auf etwa $\pm {}^1/_2 \cdot 10^{-6}$, in Methylalkohol auf $\pm 1 \cdot 10^{-6}$. Eine größere Genauigkeit könnte nur durch Erhöhung der Anzahl der Meßreihen erzielt werden. Auf eine eingehende Diskussion der Fehlerquellen und ihre Abschätzung kann hier nicht eingegangen werden; erwähnt sei, daß ein beträchtlicher Teil der Unsicherheiten von D durch die Temperaturänderungen hervorgerufen wird, also von einer bei wässerigen Lösungen nicht auftretenden Fehlerquelle herrührt. Dadurch erklärt sich die geringere Genauigkeit der Messungen in alkoholischen Lösungen trotz Verwendung einer verbesserten Apparatur. Die in der ersten Spalte jeder Tabelle angegebenen Diffusionskoeffizienten für $\gamma = 0$ sind natürlich durch Extrapolation gewonnen, γ bedeutet wieder

Tabelle 1. *LiCl* in Methylalkohol. $t = 18°$ C.

γ	$D \cdot 10^6$
0·000	19·1
0·015	18·1
0·025	18·0
0·040	17·9
0·050	17·9
0·070	17·4
0·090	17·1
0·110	16·8
0·130	16·8
0·150	16·5
0·170	16·9
0·190	17·2
0·210	17·6

Tabelle 2. *LiCl* in Äthylalkohol. $t = 25°$ C [1]).

γ	$D \cdot 10^6$
0·000	8·2
0·010	7·8
0·015	7·6
0·020	7·3
0·025	7·2
0·040	7·1
0·050	6·8
0·070	6·6
0·090	6·7
0·110	7·6
0·130	9·2

Tabelle 3. *NaJ* in Äthylalkohol. $t = 18°$ C.

γ	$D \cdot 10^6$
0·000	7·5
0·005	7·1
0·010	7·0
0·015	6·9
0·020	6·9
0·025	6·8
0·040	6·6
0·050	6·4
0·070	6·3
0·090	6·1
0·110	5·8
0·120	6·8

[1]) Die Temperatur für diese Lösung wurde darum so hoch gewählt, weil die Solvatation von *LiCl* in Äthylalkohol bei 17·1° C einen singulären Punkt hat und daher zu befürchten war, daß in der Nähe dieses Punktes Unregelmäßigkeiten auftreten würden.

die Konzentration in Mol/Liter. Die Fig. 14 bis 16 sind die den Fig. 3 bis 10 entsprechenden Darstellungen der Funktion $D(\sqrt{c})$.

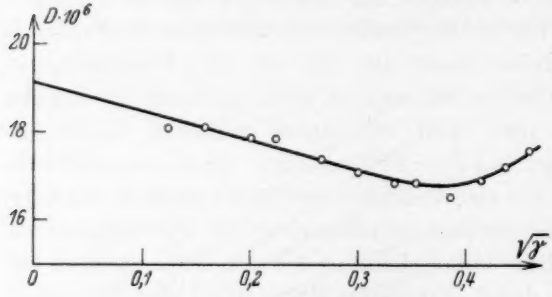


Fig. 14. *LiCl*—Methylalkohol.

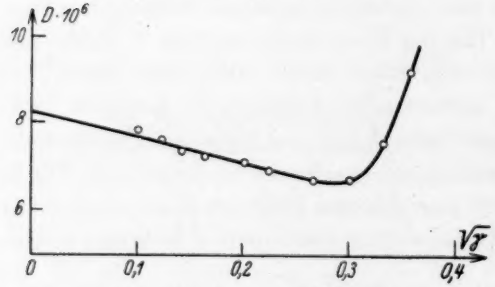


Fig. 15. *LiCl*—Äthylalkohol.

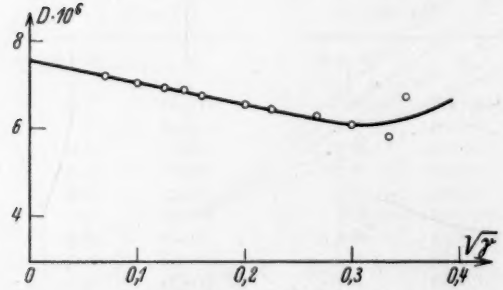


Fig. 16. *NaJ*—Äthylalkohol.

Leider wird durch den erwähnten Fehler infolge der Temperaturänderungen auch eine untere Grenze für die Meßbarkeit festgesetzt. Sie liegt für unsere Apparatur bei *LiCl* in Methylalkohol etwa bei $\gamma = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$, in Äthylalkohol bei $\gamma = 8{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$, bei *NaJ* in Äthylalkohol bei $\gamma = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$. Das hat zur Folge, daß ein direkter Vergleich der Diffusionsmessungen mit der DEBYE-HÜCKELschen Theorie durch Prüfung des Wurzelgesetzes für sehr kleine Konzentrationen nicht direkt durchführbar ist. Die Konstante A in dem Wurzelgesetz (13) ist nämlich gemäß jeder Theorie mit $\varepsilon^{3/2}$ proportional, wenn ε die DK des Lösungsmittels bedeutet. Man erhielte also eine vom Lösungsmittel unabhängige Darstellung des Wurzelgesetzes, wenn man statt der Konzentration γ die Größe $\gamma^* = \gamma/\varepsilon^3$ einführt. Gleichung (13) nimmt dann die Form

$$D^* = D_0(1 - B\sqrt{\gamma^*}) \qquad (13a)$$

an, wobei B eine Konstante ist, die sich allein auf die Eigenschaften des Elektrolyten zurückführen läßt und keine für das Lösungsmittel

charakteristischen Größen mehr enthält. Nun gilt aber, wie die Fig. 3 bis 10 zeigen, das Wurzelgesetz in Wasser bis maximal zu Konzentrationen von etwa $\gamma = 0{\cdot}05$. Dem entsprächen in Methylalkohol Konzentrationen von etwa $\gamma = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ und in Äthylalkohol $1{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$, also Konzentrationen, die weit unterhalb unserer Meßgrenze liegen. Dennoch kann man zum Ziele kommen und Aussagen über die Frage nach der ausschließlichen Wirksamkeit elektrostatischer Kräfte in den Lösungen beantworten, wenn man die allgemeinen theoretischen Aussagen für höhere Konzentrationen mit den Meßergebnissen vergleicht.

In den folgenden Überlegungen sind, soweit überhaupt spezielle Annahmen über die theoretischen Werte des Diffusionskoeffizienten gemacht werden müssen, diese nach den Formeln von SITTE berechnet. Es muß aber betont werden, daß die Ergebnisse in keinem wesentlichen Punkt anders lauten würden, wenn wir die Theorie von ONSAGER und FUOSS zugrunde legen. Entscheidend ist, daß auch bei den neuen Messungen die experimentell gefundenen Werte höher liegen als die den theoretischen Grenzgeraden bzw. ihrer nichtlinearen Fortsetzung in das Gebiet höherer Konzentrationen entsprechenden. Auch hier tritt also Assoziation auf. Weiter müssen wir festhalten, daß, wenn wir die BORNsche Auffassung auch nur qualitativ anerkennen wollen, die Diffusionskoeffizienten D_a der assoziierten Ionen in verschiedenen Flüssigkeiten um so mehr von dem der freibeweglichen Ionen D_0 verschieden sein müssen, je größer das Dipolmoment der Flüssigkeit ist. Das Verhältnis D_a/D_0 muß also, wenn wir von Wasser über Methylalkohol zu Äthylalkohol übergehen, ständig abnehmen. Das sind die einzigen Voraussetzungen für die folgenden Überlegungen.

Wir wählen als Ausgangspunkt eine Prüfung des Assoziationsgrades, wie er aus unseren Messungen abgeschätzt werden kann, bei Übergang von einem Lösungsmittel zu einem anderen. Nach der Theorie von BJERRUM ändert er sich in bestimmter Weise mit der DK des Lösungsmittels. Es gilt nämlich für α die Gleichung:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = f'^2 \cdot \gamma \cdot \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{e}{\varepsilon_0 kT}\right)^3 Q(b),$$

wobei f' den Aktivitätskoeffizienten bedeutet, e die Elementarladung, N die AVOGADROsche Zahl und $Q(b)$ durch

$$Q(b) = \int_0^b e^y y^{-4}\, dy \qquad y = \frac{e^2}{r\varepsilon_0 kT}, \quad b = \frac{e^2}{a'\varepsilon_0 kT}$$

(a' Ionenradius) definiert ist. f' ist in erster Näherung eine Funktion von γ/ε_0^3 und $Q(b)$ kann man für unsere Werte von b ohne allzu großen Fehler mit $1/a'\varepsilon_0$ proportional setzen. Für α erhält man also die Gleichung:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = Cf'\left(\frac{\gamma}{\varepsilon_0^3}\right) \cdot \frac{\gamma}{\varepsilon_0^3} \frac{1}{a'\varepsilon_0}. \tag{17}$$

Der erste Faktor in (17) ändert sich wie γ/ε_0^3, der zweite wie γ/ε_0^4. Zur Vereinfachung können wir also schreiben:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = G\left(\frac{\gamma}{\varepsilon_0^Z}\right), \tag{17a}$$

wobei Z eine Zahl zwischen 3 und 4 sein wird. Das bedeutet, daß der Assoziationsgrad für Konzentrationen, die sich wie ε_0^Z verhalten, in allen Lösungsmitteln der gleiche sein muß.

Man wird daher die Messungen daraufhin prüfen, ob es eine Zahl Z zwischen 3 und 4 gibt, für welche die aus Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln berechneten α Funktionen von $\gamma^* = \gamma/\varepsilon_0^Z$ allein sind. Nun ergeben die Messungen zwar nicht direkt α, aber nach (16) eine einfache Funktion der α, die bei Gültigkeit unserer Annahmen dann ebenfalls eine Funktion der γ^* allein sein muß. Wir schreiben (16) noch in der Form auf

$$f(\alpha) = \frac{\overline{D} - D^*}{D_a - D^*} = \frac{\overline{D}(\gamma^*) - D^*(\gamma^*)/D_0}{D_a/D_0 - D^*(\gamma^*)/D_0} \tag{16a}$$

und haben anzunehmen, daß für die erwähnte Potenz Z dieses $f(\alpha)$ für alle Lösungsmittel übereinstimme. Wieder begegnen wir der Schwierigkeit, daß wir die D_a nicht kennen, aber wir wissen, daß D_a/D_0 in den Alkoholen kleiner ist als in Wasser, während $D^*(\gamma^*)/D_0$ in allen Lösungsmitteln annähernd gleich sein muß. Es folgt daraus, daß, da der Nenner von (16a) in den Alkoholen stets kleiner als in Wasser ausfällt, wegen der erwarteten Konstanz von $f(\alpha)$ auch der Zähler den gleichen Gang: Wasser—Methylalkohol—Äthylalkohol zeigen muß.

Praktisch kommen wir demnach zu der Prüfung, daß bei Richtigkeit unserer Voraussetzungen für eine Potenz zwischen 3 und 4 im Nenner von γ^* die Funktion $[\overline{D}(\gamma^*) - D^*(\gamma^*)]/D_0$ für die Alkohole ganz unterhalb der aus den Messungen in Wasser ermittelten gleichen Funktion liegt. Es ist klar, daß wegen der wesentlich höheren DK von Wasser für eine genügend hohe Potenz Z ein solcher Gang immer gefunden werden kann, auch wenn, wie die Versuche zeigen, für $Z = 1$ (Fig. 3 bis 10, 14 bis 16) die Kurven für die Alkohole noch weit über denen für Wasser liegen. Um dies augenfällig zu machen, sind in

den Fig. 14 bis 16 die theoretischen Kurven $D^*(\gamma)$ gestrichelt mit eingezeichnet.

Wir suchen nun diejenige Potenz, für welche die $f(\alpha)$ gerade übereinstimmen. Bei *LiCl* liegt, wie Fig. 17 zeigt, für $Z=3$ die Kurve für Wasser noch zum großen Teil unter denen für die Alkohole (die für Methylalkohol ist gestrichelt, die für Äthylakohol punktiert gezeichnet). Mit $Z=4$ stimmen die Kurven zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen überein, zum Teil liegt die für Wasser wesentlich über den anderen (Fig. 18). Wir schließen daraus, daß ungefähr für $Z=4$ $f(\alpha)$ in allen drei Lösungsmitteln gleich ist.

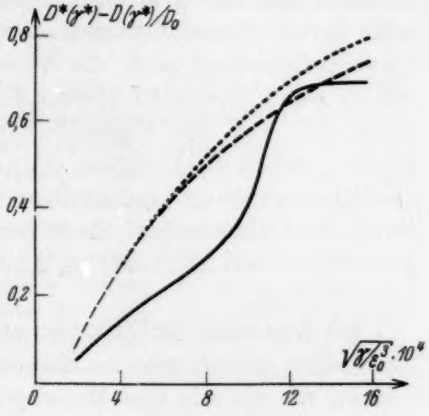


Fig. 17. *LiCl*.

Der Vergleich der Kurven für die verschiedenen Lösungsmittel wird dadurch erschwert, daß den niedrigsten meßbaren Konzentrationen in Methyl- und Äthylalkohol schon sehr hohe Konzentrationen in Wasser entsprechen. Bei *NaJ* sind schon für gleiche γ/ε_0^3 die Konzentrationen in Äthylalkohol, die den höchsten in Wasser gemessenen gleichzusetzen sind, so niedrig, daß sie nicht mehr untersucht werden konnten (Fig. 19). Streng genommen kann man also

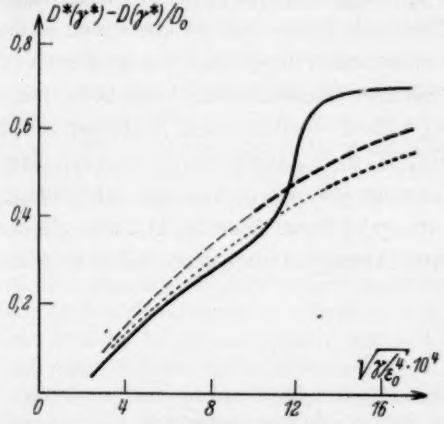


Fig. 18. *LiCl*.

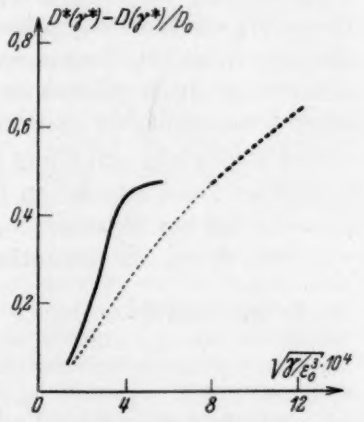


Fig. 19. *NaJ*.

für *NaJ* überhaupt nichts mehr aussagen. Immerhin scheint die Kurve für Wasser mit $Z=3$ bereits höher zu liegen als die für Äthylalkohol, es dürfte also $f(\alpha)$ bei gleichen γ/ε_0^3 in beiden Flüssigkeiten übereinstimmen.

Das unbekannte Z liegt demnach für *LiCl* etwa bei 4, für *NaJ* etwa bei 3. Dieses Ergebnis ist mit der Bjerrumschen Theorie in Übereinstimmung; auch die Verschiedenheit der Z-Werte für die beiden Salze darf nicht überraschen — hängt doch α außer von ε_0 auch noch von den Eigenschaften des Elektrolyten ab. Die Abkürzung durch die Funktion $G(\alpha)$ in (17a) darf nicht als universelle angesehen werden, $G(\alpha)$ enthält noch die für den Elektrolyten charakteristischen Konstanten. Auch die Annahme, daß D_a/D_0 in Wasser größer als in den Alkoholen ist, erscheint durch die Versuchsergebnisse gerechtfertigt.

Die Resultate der Diffusionsmessungen an alkoholischen Elektrolytlösungen stehen also in Einklang mit den theoretischen Forderungen, wie sie aus den Messungen an wässerigen Lösungen unter der Annahme abgeleitet wurden, daß nur elektrostatische Kräfte eine Rolle spielen. Es ist demnach nicht notwendig, für die bekannten Beweglichkeitsänderungen der Elektrolytionen in den Alkoholen außer der Bjerrumschen Ionenassoziation noch irgendwelche andere Veränderungen durch „chemische" Kräfte anzunehmen. Genauere quantitative Schlüsse sind nach dem bisher vorliegenden Material schon darum unmöglich, weil die in Methyl- und Äthylalkohol untersuchten Konzentrationen sehr hohen Konzentrationen in Wasser entsprechen (über $^1/_4$ Mol bei Gleichsetzung der γ/ε_0^3 bzw. über $^1/_2$ Mol für gleiche γ/ε_0^4), bei denen alle theoretischen Aussagen höchst unsicher werden.

Prag, Juni 1938.

Bücherschau.

Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik. Bd. II, Teil 2. 8. Auflage, neubearbeitet von Prof. Dr. R. Tomaschek. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1938. 456 S. 339 Abb. im Text. Geb. 14.— RM.

Dieser Band ist ursprünglich im Jahre 1934 von Prof. Tomaschek im Zusammenhang mit der 6. Auflage von Grimsehls Lehrbuch der Physik verfaßt worden. Bereits 1936 erschien er in einer Neuauflage und jetzt liegt schon wieder eine weitere vor. Das zeigt, daß gerade dieser Band mit dem Untertitel „Materie und Äther" einem großen Leserkreis gerecht wird. Man findet in dem Band einen großen Teil dessen, was das Arbeitsgebiet der „modernen" Physik ausmacht. Durch die rasche Auflagenfolge ist es möglich, das Werk jeweils dem neuesten Stande der Forschung anzupassen. Bei der vorliegenden Auflage sind je ein Kapitel über Kernphysik und Höhenstrahlung, ferner neue Abschnitte über Luftelektritizät und Erdmagnetismus hervorzuheben. Die Zahl der Seiten ist um 26 gestiegen, entsprechend die Zahl der Abbildungen, der Preis ist erfreulicherweise konstant geblieben. *M. Czerny.*

A. Ursprung, Die Messung der osmotischen Zustandsgrößen pflanzlicher Zellen und Gewebe. (Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.) Wien 1938. Abt. XI, Tl. 4. H. 7. S. 1109 bis 1572. 79 Abb. im Text. 24.— RM.

Der bekannte Schweizer Pflanzenphysiologe bietet hier die von den Fachgenossen von ihm allgemein erhoffte methodische Bearbeitung eines Gebietes der Zellphysiologie, das zu den am besten durchgearbeiteten derselben gehört und an dessen Ausbau sich seit langem die namhaftesten Botaniker wie Nägeli, Pfeffer, de Vries und unter den Neueren der Verfasser selbst führend betätigt haben. Gerade dieser hat das Verdienst, nicht nur wichtige neue Methoden beigetragen und als erster angewandt zu haben, die heute in jedem physiologischen Praktikum geübt werden, sondern wir verdanken ihm auch strenge, physikalisch und physiologisch eindeutige Begriffsbestimmungen für die erstmalig von ihm so genannten „osmotischen Zustandsgrößen". So kann er als der gegebene Führer in die Methodik dieses Gebietes bezeichnet werden. Auf weit über 400 Seiten, in straffer logischer Gliederung (Referent zählte allein etwa 367 Abschnittsüberschriften) werden die physikalische und physiologische Begründung der Methoden, diese selbst, Beispiele für ihre Anwendung und die Fehlerquellen behandelt. Den Grundlagen ist so viel Sorgfalt gewidmet, daß ihre Lektüre (z. B. die zum Teil unter Mitwirkung von Debye entstandenen Kapitel über den Vergleich des osmotischen Druckes mit der Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung [S. 1245 bis 1263]) auch für den physikalischen Chemiker interessant sein dürfte. Auf die wichtigen, in den Text eingestreuten, zum Teil erstmalig berechneten Tabellen sei besonders verwiesen. Auf Einzelheiten einzugehen, ist hier kein Raum. Um aber wenigstens einen Begriff von Inhalt und Gliederung zu geben, beschränken wir uns auf die Nennung der wichtigsten Hauptabschnitte: Die osmotischen Zustandsgrößen, Methoden zur Messung des Grenzplasmolysewertes, zur Bestimmung der Saugkraft

bei Grenzplasmolyse, zur Messung des osmotischen Wertes und der Saugkraft, des Wassersättigungsdefizits und der Wasserbilanz, der Wanddehnung, des Wand- und Turgordruckes, des Widerstandes des Substrats gegen Wasseraufnahme durch die Pflanze. *Ruhland.*

Die Chemie des Moores mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren unter Bezugnahme auf die balneotherapeutische Verwendung des Moores. Von Dr. S. W. Soucı. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. 214 S. Mit 9 Abbildungen und 1 Tafel. Geh. 14.— RM., geb. 15.60 RM.

Das Buch gibt einen guten Überblick über unsere derzeitigen Kenntnisse auf dem Gebiete der Torfchemie. Besondere Berücksichtigung haben die hauptsächlich in den letzten Jahren von brennstoffchemischer und agrikulturchemischer Seite weiterentwickelten Verfahren gefunden. Methoden zur chemischen Untersuchung des Moores ebenso wie analytische Arbeitsvorschriften für die Bestimmung der einzelnen Torfbestandteile werden eingehend erörtert. Ausführlich wird auch über Herstellung und chemische wie kolloidchemische Eigenschaften der Huminsäuren berichtet. Neben den in erster Linie analytisch-chemischen Torfproblemen streift der Verfasser auch kurz balneologische Fragen hinsichtlich der physiologischen und medizinischen Wirkungen der Moorbäder.

Im einzelnen gliedert sich das Buch in folgende Hauptkapitel: A. Die Chemie des Moores im Rahmen der balneologischen Moorforschung. B. Entstehung und allgemeine Kennzeichnung des Moores. C. Chemische Untersuchung und Kennzeichnung des Moores. I. Die Bestandteile des Moores. II. Arbeitsgang zur chemischen Untersuchung des Moores. Am Schluß des Buches findet der Leser ein tabellarisches Übersichtsschema, das als Leitfaden für die chemische Untersuchung der Moore dienen soll.

Das Buch wird jedem sich mit torfchemischen Problemen befassenden Fachkollegen gute Dienste leisten. *Erbring.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 38. 1200.

Zur Photochemie der reversiblen Redoxprozesse.

II. Ein photochemisches Gleichgewicht vom Typus

$$A + BH_2 \underset{h\nu_B}{\overset{h\nu_A}{\rightleftarrows}} AH_2 + B$$

mit A und B als photoaktiven Komponenten im sichtbaren Spektrum.

Von

Gustaf Holst.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 38.)

Die Einwirkung verschiedener Strahlen des sichtbaren Spektrums auf das Redoxgleichgewicht zwischen Methylenblau (A) und Phenylhydrazinsulfonat (BH_2) in sauren wässerigen Lösungen wurde quantitativ untersucht. Diese Einwirkung ist in erster Linie durch die Absorptionsverhältnisse der Wasserstoffacceptoren A und B im Sinne der Vorgänge

$$A + BH_2 \underset{h\nu_B}{\overset{h\nu_A}{\rightleftarrows}} AH_2 + B$$

gegeben.

Die Absorptionsverhältnisse der Photoaktoren wurden eingehend untersucht. Der molare Extinktionskoeffizient von A im roten und gelben Spektrum liegt etwa 2 bis 3 Zehnerpotenzen höher als derjenige von B im blauen und violetten Spektrum. Die doppelte Absorptionsbande von A im Rot läßt sich in zwei Teilbanden auflösen, die verschiedenen Aggregationsformen des Farbstoffes zugeordnet werden können. Dabei besteht wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen einfachen und doppelten Molekeln: $2\,A \rightleftarrows A_2$. Die Desaggregationskonstante $K=(A)^2/(A_2)$ wurde zu rund $1\cdot10^{-4}$ berechnet.

Es wird angenommen, daß vorwiegend nur die einfachen Molekeln photoaktiv sind. Die Quantenausbeute (γ) der Lichtreaktion $A + BH_2 \xrightarrow{h\nu_A} AH_2 + B$ in Abhängigkeit von (A), (BH_2) und p_H wurde für $\lambda=579$ und 546 mμ studiert. Dabei ergab sich bei $p_H=3{\cdot}0$ und $4{\cdot}6$ eine γ-Abnahme mit steigendem p_H sowie mit (A). Dagegen ist die Änderung mit (BH_2) sehr unwesentlich. Für $(A)=1-2\cdot10^{-4}$ und $p_H=3{\cdot}0$ ergab sich $\gamma=0{\cdot}10-0{\cdot}14$ für $(BH_2)=10^{-4}$ bis 10^{-2}.

Die Quantenausbeute der Reaktion: $B+AH_2 \xrightarrow{h\nu_B} BH_2+A$ für $\lambda=436$ und 405 mμ (bei $p_H=2-3$) beträgt etwa $0{\cdot}20$.

Einleitung.

In einer unlängst erschienenen Dissertation[1]) habe ich die wesentlichen Ergebnisse meiner bisherigen photochemischen Unter-

[1]) „Zur Photochemie der reversiblen Redoxprozesse. Ein Antagonismus von Strahlen im sichtbaren Spektrum." Lund 1938.

suchungen über zwei Redoxsysteme in wässeriger Lösung mitgeteilt. Es handelt sich um die schon früher in dieser Zeitschrift[1]) erörterten Reaktionen: Methylenblau (A) + Phenylhydrazinsulfonat (BH_2) $\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}}$ Leukomethylenblau (AH_2) + Benzoldiazosulfonat (B) mit den zwei im sichtbaren Spektrum photoaktiven Komponenten A und B. Bei der Messung des charakteristischen Redoxpotentials des reaktionsträgen $B-BH_2$-Systems dient das $A-AH_2$-System als Katalysator in schwachsaurer Lösung ($p_H=2-3$). Die B- und BH_2-Konzentrationen betragen dabei etwa $5\cdot10^{-3}$ bis $1\cdot10^{-2}$ Mol/Liter, während der Katalysator A nur in einer Konzentration von $1\cdot10^{-4}$ Mol/Liter vorliegt. Unter diesen Bedingungen lassen sich einerseits die unter dem Einfluß der roten, gelben und grünen Strahlen (mit A als Photoaktor) verlaufende Ausbleichung nach $A+BH_2 \xrightarrow{h\nu_A} AH_2+B$, andererseits die durch die blauen und violetten Strahlen (mit B als Photoaktor) hervorgerufene Farbstoffbildung nach

$$B+AH_2 \xrightarrow{h\nu_B} BH_2+A$$

sowohl qualitativ als quantitativ studieren.

Die Dunkelreaktionen.

Als Ergänzung und Zusammenfassung der früheren Befunde seien die folgenden Tatsachen hervorgehoben. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der entgegengesetzten Reaktionen ändern sich um etwa 1 Zehnerpotenz bei einer Temperaturerhöhung von 30° und geben nach der Arrheniusschen Gleichung Aktivierungswärmen von 12 bis 14 kcal/Mol in schwachsauren Lösungen. Maßgebend für die Gleichgewichtslage im Dunkeln ist in erster Linie die Wasserstoffionenkonzentration, und dabei erwies sich in der Hauptsache nur die Konstante k_1 als p_H-abhängig, was vom theoretischen Gesichtspunkt aus sehr bemerkenswert ist, denn eine Analyse der Säure-Basendissoziationsverhältnisse sämtlicher Komponenten läßt erkennen, daß nur die Leukoverbindung AH_2 in verschiedenen Dissoziationsformen auftritt. Je nach der H^+-Konzentration existiert diese als zwei- bzw. einwertiges Kation (AH_3^{2+} bzw. AH_2^+) oder in nichtionogener Form (AH), während der Farbstoff in hinreichend verdünnten Lösungen als einwertiges Kation (A^+) vorliegt. Diese Tatsache kommt sowohl in der charakteristischen p_H-Variation des rationellen Redoxpotentials als in der Geschwindigkeitsvariation der $A-BH_2$-Reaktion scharf zum Vorschein. Beide Größen zeigen bei $p_H \approx 5{\cdot}2$ Minimalwerte und sind durch das Konzentrationsverhältnis: $\varphi=(A^+)/(AH_2^+)$ bedingt. In halbreduziertem Zustand des Farbstoffes, d. h. für $(A^+)=(AH_3^{2+})+(AH_2^+)+(AH)$, gilt:

$$\varphi = 1+\frac{(AH_3^{2+})}{(AH_2^+)}+\frac{(AH)}{(AH_2^+)}.$$

[1]) G. Holst, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 1; **175** (1935) 99; **178** (1937) 282; **179** (1937) 172; **180** (1937) 161.

Aus den Beziehungen

$$(AH_3^{2+}) = \frac{(AH_2^+)\cdot(H^+)}{k_1'} \quad \text{und} \quad (AH) = k_2'\cdot\frac{(AH_2^+)}{(H^+)},$$

wo k_1' und k_2' die entsprechenden Dissoziationskonstanten bedeuten, ergibt sich

$$\varphi = 1 + \frac{(H^+)}{k_1'} + \frac{k_2'}{(H^+)}.$$

Diese Größe besitzt für $(H^+) = \sqrt{k_1'\cdot k_2'}$ einen Minimalwert

$$\varphi_{\min} = 1 + 2\cdot\sqrt{\frac{k_1'}{k_2'}}.$$

Numerisch erhält man aus den von W. M. Clark und Mitarbeitern[1]) elektrometrisch ermittelten Werten von k_1' und k_2' ($k_1' = 3\cdot10^{-5}$, $k_2' = 1{\cdot}4\cdot10^{-6}$) $\varphi_{\min} = 1{\cdot}43$ für $(H^+) = 6{\cdot}5\cdot10^{-6}$, entsprechend $p_H = 5{\cdot}2$. Kinetisch spielt die φ-Variation eine sehr wichtige Rolle für die $A^+ - BH_2$-Reaktion, indem die Konstante $k_1 \sim \varphi$ ist. In erster Linie bestimmt aber φ das Redoxpotential des $A - AH_2$-Systems

$$E_0' = (E_0')_{\varphi=1} + RT/2F\cdot\ln\varphi.$$

Merkwürdigerweise steuert also der durch das Mengenverhältnis der drei Formen AH_3^{2+}, AH_2^+ und AH gegebene Gleichgewichtszustand die Anfangsgeschwindigkeit der $A^+ - BH_2$-Reaktion, indem die Potentialdifferenz der reagierenden Systeme (ΔE_0) durch φ gegeben ist, und das bedeutet eine kausale Verknüpfung der Kinetik mit der Thermodynamik in überraschender Weise.

Wenn die drei Formen AH_3^{2+}, AH_2^+ und AH „redoxkinetisch" verschieden wären, sollte man für die Geschwindigkeitskonstante k_2 der entgegengesetzten Reaktion eine ausgeprägte p_H-Abhängigkeit erwarten, und zwar einen Maximalwert im mittleren p_H-Gebiete unter der Annahme von AH_2^+ als wirksame sogenannte Arrheniussche Zwischenform in vorgelagerten Gleichgewichten nach den Vorgängen: $AH_3^{2+} \rightleftarrows AH_2^+ + H^+$ bzw. $AH + H^+ \rightleftarrows AH_2^+$, so daß die nachfolgende langsamste Umsetzung

$$AH_2^+ + B \rightarrow A^+ + BH_2$$

geschwindigkeitsbestimmend wäre. Erfahrungsgemäß liegen die Verhältnisse nicht so, und man muß, um diesen Umständen Rechnung zu tragen, die Primärbildung labiler van 't Hoffscher Zwischenstoffe voraussetzen. Und zwar in beiden Reaktionsrichtungen, wobei der Übergang in die entsprechenden Endprodukte durch Abspaltung und Anlagerung von Protonen mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich geht. Eine Deutung der nichtkatalytischen Geschwindigkeitsänderung der Reaktion

$$A^+ + BH_2 \rightarrow AH_2^+ + B$$

mit variierendem p_H ist nur in gewissen grundsätzlichen Beziehungen zwischen Redoxpotentialen und Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne Dimroths[2]) zu suchen. Eine weitere Stütze dieser Auffassung wurde früher experimentell gefunden[3]). Bei der Einführung von Cl und CH_3 als Substituenten in den Benzolkern der Ver-

[1]) W. M. Clark, B. Cohen und H. D. Gibbs, Studies on oxidation-reduction VIII. Reprint Nr. 1017 U.S. Public Health Service. Washington 1925. S. 31.
[2]) O. Dimroth, Z. angew. Ch. **46** (1933) 571. Vgl. auch W. Frankenburger, Katalytische Umsetzungen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. S. 174.
[3]) G. Holst, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 161.

bindungen B und BH_2 wurde eine annähernd regelmäßige Verschiebung des Redoxpotentials beobachtet. Die Untersuchung der Reaktion zwischen A und den BH_2-Verbindungen, bzw. AH_2 und den entsprechenden B-Derivaten bei konstantem p_H zeigte nun, daß in der Hauptsache nur die Geschwindigkeit der $A-BH_2$-Reaktion von der Redoxpotentialdifferenz der reagierenden Systeme abhängt. Die Redoxpotentialempfindlichkeit der Geschwindigkeitskonstante eines Hydrierungs-Dehydrierungsprozesses scheint demnach mit dem Molekülbau des Wasserstoffacceptors, zumal mit seiner spektralen Absorption, auf das engste verknüpft. Für die stark gefärbten Acceptoren höchster Reaktivität ruft eine ΔE_0-Verschiebung von nur 10 mV eine Geschwindigkeitsänderung um rund 100% hervor. Reaktionsträge, schwach gefärbte Wasserstoffacceptoren zeigen in viel geringerem Maße eine explizite Affinitätsempfindlichkeit bei der Hydrierung.

Die Wechselwirkung zwischen dem Farbstoff (A) und der entsprechenden Leukoverbindung (AH_2) muß eine hohe Geschwindigkeit besitzen, wie die spontane Einstellung des Redoxpotentials zeigt. Die Umsetzung zwischen A und einem anderen Donator BH_2, deren entsprechender schwachgelb gefärbter Acceptor B eine höhere photochemische Anregungsenergie besitzt, geht mit meßbarer Geschwindigkeit vonstatten, und ebenso naturgemäß die Reaktion zwischen AH_2 und B, während die Austauschgeschwindigkeit der Wasserstoffatome im $B-BH_2$-System fast unmeßbar niedrig ist (Versagen der spontanen Potentialeinstellung)[1]).

Diese Tatsachen geben uns eine klare Vorstellung darüber, welche wichtige Rolle die Absorptionsspektren der Komponenten in der dunkelchemischen Kinetik dieser reversiblen Redoxprozesse spielen (vgl. die Fig. 1, S. 13 in meiner Dissertation).

Übersicht über die Absorptionsspektren.

a) Die Absorption von AH_2 und B im Blau und Violett.

Die Absorptionsspektren der Komponenten B und BH_2 und das A-Spektrum wurden früher photographisch untersucht. Das Absorptionsspektrum der vierten Komponente, AH_2, wurde in 0·10 norm. HCl-Lösung aufgenommen. Diese ziemlich hohe Wasserstoffionenkonzentration wurde gewählt, um eine den Forderungen der photochemischen Versuche entsprechend hohe Löslichkeit der Leukoverbindung (in der Form AH_3^{2+}) zu gewährleisten; auch ist die Oxyda-

[1]) Kürzlich hat Dimroth in einem Vortrag auf der Reichsarbeitstagung der Deutschen Chemiker in Bayreuth, 7. bis 11. Juni 1938, über diese Probleme berichtet (Chem.-Ztg. **51/52** (1938) 454). Es ist sehr interessant zu sehen, wie gut die letzten Befunde Dimroths mit den meinigen übereinstimmen. Dimroth charakterisiert die Trägheit verschiedener organischer Redoxsysteme durch ihre „Turbulenz", das ist die Geschwindigkeit, mit der in einem solchen System die Wasserstoffatome vom Donator zum Acceptor hin- und zurückpendeln. Diese Turbulenz ist nach Dimroth bei Azo-Hydrazoverbindungen langsam, bei Chinon-Hydrochinon viel schneller und bei substituiertem Phenylendiamin-Chinonimin unmeßbar schnell.

tionsgeschwindigkeit durch den Sauerstoff in saurer Lösung am kleinsten. Die durch Reduktion einer Methylenblauchloridlösung mit gasförmigem Wasserstoff und *Pt*-Schwarz als Katalysator dargestellte Lösung der Leukoverbindung besitzt in 10^{-2} mol. Konzentration und 2 bis 3 cm Schichtdicke eine deutlich gelbe Farbe. Für die violetten *Hg*-Linien ($\lambda = 405$ mμ) ist die Absorption in 10^{-2} mol. Lösung und 1 cm Schichtdicke praktisch vollständig. Die Tabelle 1 zeigt die molekularen Extinktionskoeffizienten (ε) für die *Hg*-Linien: 492, 436, 405, 366 und 313 mμ.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten von Leukomethylenblauchlorid in 0·10 norm. *HCl*.

λ mμ	c Mol/Liter	ε
492	$1 \cdot 10^{-2}$	16
436	$1 \cdot 10^{-2}$	26
405	$1 \cdot 10^{-2}$	240
366	$1 \cdot 10^{-3}$	970
313	$1 \cdot 10^{-3}$	6300

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß die relative ε-Änderung mit λ (oder richtiger mit $\nu = 1/\lambda$):

$$\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{d\nu} = \frac{d \ln \varepsilon}{d\nu} = -\lambda^2 \cdot \frac{d \ln \varepsilon}{d\lambda}$$

zwischen 436 und 405 mμ am stärksten ist.

Da die Beziehungen zwischen den Molekularextinktionen von Leukomethylenblau (AH_2)[1]) und Benzoldiazosulfonat (B) für das Studium der Lichtreaktion: $AH_2 + B \xrightarrow{h\nu_B} A + BH_2$ im blauen und

Tabelle 2.
Die B-Extinktion bei verschiedenen Konzentrationen. ε-Werte.

c \ λ	546	492	436	405
$2 \cdot 10^{-2}$	2·5	12·1		
$1 \cdot 10^{-2}$	2·7	13·4		
$5 \cdot 10^{-3}$		13·0	169	222
$2 \cdot 10^{-3}$			175	204
$1 \cdot 10^{-3}$			172	200

[1]) Die Bezeichnung „AH_2“ für das Leukomethylenblau wird lediglich der Bequemlichkeit halber beibehalten. Wie ersichtlich, sollte man, um korrekt zu sein, unter den einschlägigen Versuchsbedingungen die Bezeichnung „AH_3^+“ benutzen.

violetten Spektrum von besonderem Interesse sind, habe ich in ähnlicher Weise die B-Extinktion im Spektrophotometer untersucht (Tabelle 2) und die ε-Werte der beiden Verbindungen für das ν-Gebiet 20000 bis 25000 cm^{-1}, $\lambda = 500$ bis 400 mμ, in der Fig. 1 graphisch dargestellt (die Kurven I und II).

Zufälligerweise schneiden sich die ε_{AH_2}- und ε_B-Kurven gerade in der Nähe der 492- und 405-mμ-Linien, während bei 436 mμ $\varepsilon_B/\varepsilon_{AH_2} \approx 7$ ist. Die 436-mμ-Strahlung eignet sich in der Tat besonders gut zur Feststellung der Photoaktivität von B, da ja das Verhältnis $\varepsilon_B/(\varepsilon_B + \varepsilon_{AH_2})$ so groß wie möglich sein soll. Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, trifft dies etwa zwischen 440 und 430 mμ zu (Kurve III).

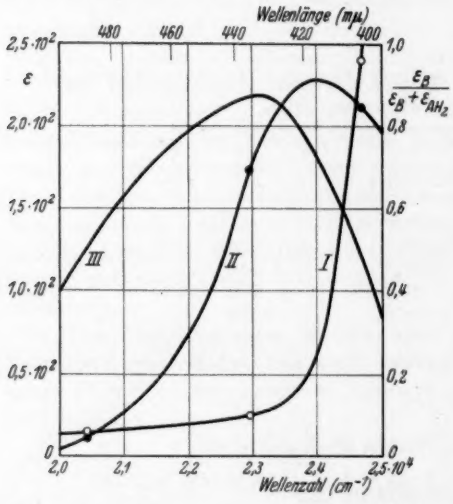


Fig. 1. Die Absorptionsverhältnisse der Komponenten AH_2 und B im blauen und violetten Spektrum. I. „AH_2"-Spektrum. II. B-Spektrum. III. ε-Verteilung; Ordinate rechts.

Nun ist bei der Untersuchung der Lichtreaktion zwischen B und AH_2 zu bedenken, daß die AH_2-Konzentration erheblich kleiner als die B-Konzentration sein muß, weil sonst die simultane Dunkelreaktion viel zu schnell wird, um eine Messung zu gestatten. Der von B bewirkte Bruchteil der Gesamtabsorption wird durch das Verhältnis $\varepsilon_B \cdot (B)/[\varepsilon_B \cdot (B) + \varepsilon_{AH_2} \cdot (AH_2)]$ gegeben. Wenn nun $(B) = 5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ und $(AH_2) = 1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter sind, so erkennt man, daß auch bei 405 mμ die B-Absorption mehr als 95% der Gesamtabsorption beträgt. Wie die Versuche zeigen, ist sowohl bei 436 als auch bei 405 mμ eine ausgesprochene Photoaktivität von B vorhanden.

b) Die Konzentrationsabhängigkeit des A-Spektrums im Rot.

Für die Lichtreaktion zwischen A und BH_2 spielt die A-Absorption im roten und gelben Spektrum eine wichtige Rolle. Besonders interessant ist die Konzentrationsabhängigkeit von ε bei verschiedenen Wellenlängen, die aus der Fig. 2 zu erkennen ist. Die Mes-

sungen wurden mit dem Hilger-Nutting-Photometer gemacht mit einer Punktlichtlampe als Lichtquelle, und die Breite der jeweils benutzten Spektralbanden betrug 10 mμ. Es wurde ein von Schering-Kahlbaum bezogenes Farbstoffpräparat in 0·001 norm. *HCl*-Lösung untersucht.

Die Deutung des überaus starken Intensitätswechsels in der Doppelabsorptionsbande ist wahrscheinlich in dem Vorhandensein eines Gleichgewichtes zwischen einfachen und doppelt (oder vielleicht sogar mehrfach) aggregierten Farbstoffmolekülen zu suchen im Sinne des Vorganges: $2\,A \rightleftarrows A_2$. Herr Prof. CHR. WINTHER machte mich neuerdings auf diesen wichtigen Umstand aufmerksam und zeigte zugleich, wie eine Zerlegung der zusammengeschmolzenen Banden in die zwei Teilbanden, die den Molekelspezies A und A_2 zugeordnet werden können, eine solche Auffassung stützt. Danach läßt sich die Konstante $K = (A)^2/(A_2)$ annähernd festlegen.

Ein Vergleich der ε, c-Variationen bei den Wellenlängen der zwei Maxima (λ 667 und 606 mμ) zeigt, daß die Größe $d\varepsilon/dc$ im langwelligen Maximum viel größer ist als im kurzwelligen Maximum, und daß die den einfachen Molekeln entsprechende Bande schmäler ist als diejenige der aggregierten Moleküle. Aus den vorliegenden Meßdaten, die allerdings noch nicht endgültig sind, berechnet sich die Desaggregationskonstante der Doppelmoleküle zu rund $1 \cdot 10^{-4}$. Wir bezeichnen die molare Gesamtkonzentration (auf das einfache formelmäßige Molekulargewicht des Farbstoffes bezogen) mit c, den Bruchteil der

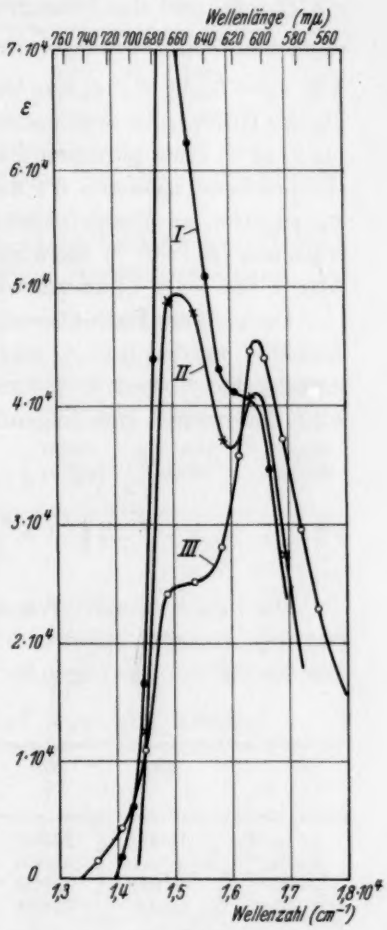


Fig. 2. Die Methylenblauabsorption im roten Spektrum bei verschiedenen Konzentrationen in 0·001 norm. *HCl*.
I. $2 \cdot 10^{-5}$ mol. II. $1 \cdot 10^{-4}$ mol. III. $1 \cdot 10^{-3}$ mol.

einfachen bzw. doppelten Moleküle mit x bzw. $(1-x)$. Dann werden die molaren Konzentrationen der Teilchen A und A_2 gleich $c \cdot x$ bzw. $c/2 \cdot (1-x)$, und das Desaggregationsgleichgewicht wird unter diesen einfachen Voraussetzungen durch die Gleichung $K = c \cdot \frac{2x^2}{1-x}$ gegeben. Für $x = 0{\cdot}5$ gilt $K = c$, was ungefähr für $c = 1 \cdot 10^{-4}$ zutreffen dürfte. Da die Größe x in dem gemessenen Konzentrationsgebiet ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$) etwa zwischen $0{\cdot}2$ und $0{\cdot}8$ liegt und der Bruch $2x^2/(1-x)$ entsprechend zwischen $0{\cdot}1$ und 6 variiert, so erkennt man, daß die Aggregation zu Doppelmolekülen selbst bei sehr niedrigen Konzentrationen ($\approx 1 \cdot 10^{-5}$) merklich, bei Konzentrationen von der Größe $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ nahezu vollständig ist.

Die molaren Extinktionskoeffizienten der einfachen und doppelten Moleküle werden mit ε_A und ε_{A_2} bezeichnet. Der experimentell ermittelte Koeffizient in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration wird dann durch den folgenden Ausdruck gegeben[1]):

$$\varepsilon = \frac{K}{4 \cdot c} \cdot \left(\varepsilon_A - \frac{1}{2}\,\varepsilon_{A_2}\right)\left(\sqrt{1 + \frac{8 \cdot c}{K}} - 1\right) + \frac{1}{2}\,\varepsilon_{A_2},$$

wo

$$x = \frac{K}{4 \cdot c} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{8 \cdot c}{K}} - 1\right)$$

ist.

Die Frage ist nun: Wie ändert sich das Verhältnis $\varepsilon_A/\varepsilon_{A_2}$ mit λ? Bei den Konzentrationen $1 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ wurden im λ-Bezirk 690 bis 590 mμ die folgenden Werte gefunden (Tabelle 3).

Tabelle 3. Die $\varepsilon(c, \lambda)$-Änderung für Methylenblauchlorid.

c \ λ	690	670	650	630	610	590
$1 \cdot 10^{-3}$	10900	24200	25000	28000	44600	37000
$5 \cdot 10^{-4}$	—	32000	31600	30800	46000	36000
$1 \cdot 10^{-4}$	12400	49000	48000	37000	40300	27500
$2 \cdot 10^{-5}$	16500	75000	62500	43000	40200	—

Um die Prüfung der Extinktionsformel zu erleichtern, wurde zunächst die Größe

$$x = \frac{K}{4 \cdot c}\left(\sqrt{1 + \frac{8 \cdot c}{K}} - 1\right)$$

für einige beliebige, mögliche K-Werte ($5 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-5}$) bei den benutzten Konzentrationen berechnet (Tabelle 4).

[1]) Der Faktor $\frac{1}{2}$ vor ε_{A_2} bedeutet natürlich, daß wir hier auch für die Doppelmoleküle mit dem einfachen formelmäßigen Molekulargewicht rechnen. Der wahre Extinktionskoeffizient ist also tatsächlich ε_{A_2}.

Tabelle 4. x als Funktion von K.

c \ K	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	0·39	0·27	0·20	0·15
$5 \cdot 10^{-4}$	0·50	0·36	0·27	0·20
$1 \cdot 10^{-4}$	0·76	0·61	0·50	0·39
$2 \cdot 10^{-5}$	0·94	0·85	0·76	0·63

Dann wurden die Größen ε_A und $\frac{1}{2}\varepsilon_{A_2}$ bei den verschiedenen λ-Werten untersucht.

Die Rechnungen lieferten für $K = 1 - 2 \cdot 10^{-4}$ die in der Tabelle 5 angeführten, ziemlich stark abgerundeten Mittelwerte, deren Genauigkeit nur etwa $\pm 20\,\%$ beträgt.

Tabelle 5. Extinktionskoeffizienten der Teilbanden.

λ (mμ)	690	670	650	630	610	590
$\frac{1}{2}\varepsilon_{A_2}$	5000	8000	12000	23000	47000	42000
ε_A	20000	85000	70000	50000	30000	17000

Obwohl die Konstanz der berechneten Werte bei manchen Wellenlängen längst nicht befriedigend war, was wohl größtenteils auf die ungenügende Monochromasie der benutzten Spektralbanden und die mangelnde Meßgenauigkeit zurückzuführen ist, so ist doch an der Richtigkeit der Ergebnisse im großen kaum zu zweifeln. In der Fig. 3 sind die Verhältnisse graphisch dargestellt.

Es ist in diesem Zusammenhang von erheblichem Interesse zu erwähnen, daß die Äquivalentleitfähigkeit (Λ) einer reinen wässerigen Methylenblauchloridlösung im Konzentrationsgebiet $c = 1 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ einen Maximalwert durchläuft[1]), indem sie mit zunehmender Verdünnung zuerst (zwischen $c = 1 \cdot 10^{-2}$ und

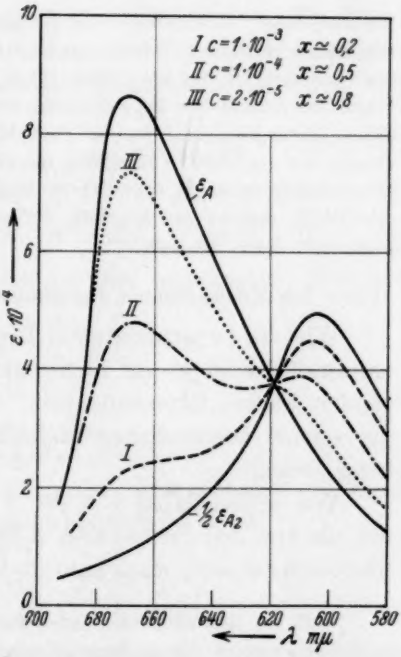


Fig. 3. Zerlegung der roten Doppelabsorptionsbande in die zwei Teilbanden.

[1]) C. Robinson, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 252.

$1 \cdot 10^{-3}$) von $\Lambda = 94$ bis 109 wächst, bei $c = 1 \cdot 10^{-3}$ den Höchstwert 109 erreicht, und dann sehr stark sinkt ($\Lambda = 90$ bei $c = 5 \cdot 10^{-5}$). Diese eigenartige Anomalie zeigt sehr deutlich, daß das Farbstoffchlorid in wässeriger Lösung nicht schlechthin als eine in zwei einwertige Ionen, A^+ und Cl^-, dissoziierende polare Verbindung aufzufassen ist. Das geht übrigens auch aus dem Verhalten gegenüber einer Silbernitratlösung hervor, denn bei Hinzufügen von Silberionen entsteht spontan keine Fällung von $AgCl$. Doch lassen sich in anderen Fällen, z. B. mit verschiedenen Anionen, Niederschlagsreaktionen beobachten, wobei ein Anionenaustausch stattfindet. Man muß nach diesem mit einer Assoziation zwischen A^+ und Cl^- rechnen. Diese mag keine sprunghaft verlaufende Reaktion sein, sondern mehr den Charakter einer „Ionenadsorption" besitzen im Sinne der modernen kolloidchemischen Auffassung. Bis auf weiteres möchte ich die folgende Vorstellung entwickeln. Die Ionen A^+ und Cl^- zeigen in verdünnter wässeriger Lösung nur eine stark begrenzte Freiheit infolge der Assoziation:

$$A^+ + Cl^- \rightleftarrows (A^+, Cl^-). \tag{1}$$

Das Farbstoffkation A^+ hat eine große Tendenz zur Micellenbildung, in erster Linie zur Bildung eines Doppelions. Dies wird durch den reversiblen Vorgang

$$2\,A^+ \rightleftarrows A_2^{2+} \tag{2}$$

zum Ausdruck gebracht. Wenn man außerdem die Ionenassoziation

$$A_2^{2+} + Cl^- \rightarrow (A_2^{2+}, Cl^-) \tag{3}$$

berücksichtigt, so läßt sich die Konzentrationsänderung des molekularen Leitvermögens verstehen. Bei den niedrigsten Konzentrationen, wo die Assoziation (2) noch schwach ist, die Assoziation (1) dagegen sehr stark, muß Λ sehr niedrig sein. Wenn die Anzahl der doppelt geladenen Ionen A_2^{2+} hinreichend groß ist, nähert sich Λ einem Maximum, was bei $c = 1 \cdot 10^{-3}$ zutrifft. Bei noch größeren Konzentrationen, wo die relative Erhöhung der A_2^{2+}-Konzentration zurückgeht und wo die Doppelionen nach (3) teilweise neutralisiert werden, nimmt Λ wieder ab. Wie ersichtlich, spricht das Ergebnis der spektrophotometrischen Untersuchung sehr zugunsten dieser Deutung.

Über den Mechanismus der photochemischen Methylenblaureduktion.

Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, sinkt die Quantenempfindlichkeit (γ) der Lichtreaktion $A^* + BH_2 \rightarrow AH_2 + B$ mit steigender Farbstoffkonzentration, und diese γ-Änderung dürfte mit der soeben besprochenen Molekülaggregation in engem Zusammenhang stehen.

Wir gehen dabei von der Vorstellung aus, daß in erster Linie nur die von den einfachen A-Molekülen absorbierten Lichtquanten photochemisch wirksam sind[1]), während die von den aggregierten

[1]) Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß auch die mit zunehmender Farbstoffkonzentration beobachtete Erniedrigung der Dunkelgeschwindigkeitskonstante vorzüglich durch die Aggregationshypothese erklärt wird. Es macht den Eindruck, als wären nur die einfachen Molekeln wesentlich reaktionsfähig gegen-

Molekeln aufgenommene Lichtenergie vorwiegend zur Spaltung der Micellen benutzt und in Wärme umgewandelt wird. Die gemessene Quantenausbeute läßt sich dann folgendermaßen ableiten. Das Verhältnis der molekularen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{A_2}/\varepsilon_A$ und die Größe x bestimmen den Bruchteil (β) der wirksamen Strahlung. Es gilt:

$$\beta = \frac{1}{1 + \varepsilon_{A_2} \cdot (1-x)/2\varepsilon_A \cdot x}.$$

Die ungefähre λ-Änderung von β für $x = 0{\cdot}2$ und $0{\cdot}5$ wird in der Tabelle 6 dargestellt. Man erkennt daraus, daß β für $\lambda < 670\ \mathrm{m}\mu$ stetig abnimmt, und daß diese Änderung mit abnehmendem x-Wert wächst.

Tabelle 6. $\beta(x, \lambda)$.

λ (mμ) / x	690	670	650	630	610	590
0·2	0·5	0·7	0·6	0·35	0·14	0·09
0·5	0·8	0·9	0·85	0·7	0·4	0·3

Wenn wir den Gesamtabsorptionseffekt (in Einstein/Lit.-Min.) mit $E_{\text{abs.}}$ bezeichnen, so wird der chemisch wirksame Absorptionseffekt $= \beta \cdot E_{\text{abs.}}$. Für die photochemische Reaktion zwischen A und BH_2 schreiben wir:

$$\text{Primärvorgang:} \quad A + h\nu \xrightarrow{k_1} A^* \qquad (1)$$

$$\text{Desaktivierung durch Stöße:} \quad A^* + X \xrightarrow{k_2} A + X. \qquad (2)$$

$$\text{Chemische Sekundärreaktion:} \quad A^* + BH_2 \xrightarrow{k_3} AH_2 + B. \qquad (3)$$

Die photostationäre Konzentration der angeregten Molekeln wird

$$(A^*) = \frac{k_1 \cdot \beta \cdot E_{\text{abs.}}}{k_2 \cdot (X) + k_3 \cdot (BH_2)},$$

und die Umsetzungsgeschwindigkeit

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{k_1 \cdot \beta \cdot E_{\text{abs.}}}{1 + k_2(X)/k_3(BH_2)}.$$

Hier ist die Primärkonstante nach dem photochemischen Äquivalentgesetz gleich 1. Die Quantenausbeute wird somit

$$\gamma = \frac{1}{\left(1 + \frac{\varepsilon_{A_2} \cdot (1-x)}{2\varepsilon_A \cdot x}\right) \cdot \left(1 + \frac{k_2(X)}{k_3(BH_2)}\right)}.$$

über dem Wasserstoffdonator BH_2, während die assoziierten Teilchen durch eine gegenseitige Blockierung der „stoßempfindlichen Bezirke" die Tätigkeit als Wasserstoffacceptor weitgehend eingebüßt haben.

In diesem Ausdruck ist der Einfluß verschiedener Variablen auf die Größe von γ deutlich zu erkennen. Der erste Faktor des Nenners bezieht sich auf den primären Absorptionsprozeß, der zweite auf die sekundäre chemische Reaktion. Betrachten wir zunächst das erste Binom $(1/\beta)$, so ergibt sich, daß dieses mit wachsender Farbstoffkonzentration (c), d. h. mit abnehmendem x-Wert, und abnehmender Wellenlänge ($\lambda \approx 670$ bis 590 mμ) wächst. Der Wert desselben bewegt sich für $c = 10^{-3}$ ($x \approx 0{\cdot}2$) von etwa 1·4 (λ 670) bis 11 (λ 590) und für $c = 10^{-4}$ entsprechend von 1·1 bis ungefähr 3·5. Über das Verhalten des zweiten Faktors können wir durch die Variation der BH_2-Konzentration einiges erfahren. Dabei hat es sich herausgestellt, daß γ nur sehr wenig mit (BH_2) variiert. Diese Tatsache ist nur derart zu deuten, daß entweder die Desaktivierungskonstante k_2 größenordnungsmäßig viel kleiner ist als k_3, wodurch der Bruch $k_2 \cdot (X)/k_3 \cdot (BH_2)$ wegfällt, oder daß die mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle jedenfalls so groß ist, daß die desaktivierenden Moleküle X mit BH_2 identisch werden. Dann gibt die Größe $(1 + k_2/k_3)$ den reziproken Bruchteil der erfolgreichen Stöße zwischen A^* und BH_2 an.

Da die im folgenden mitgeteilten photochemischen Versuche über die Konzentrationsabhängigkeit von γ sich sämtlich auf die Hg-Linien 579 und 546 mμ beziehen, sollen die entsprechenden ε-Werte der benutzten Farbstofflösungen bei einigen Konzentrationen mitgeteilt werden[1]) (Tabelle 7).

Tabelle 7. $\varepsilon(c)$-Werte bei $\lambda = 579$ und 546 mμ.

$c \cdot 10^5$	100	50	20	10	5	2	1
579 mμ	—	—	27300	23800	21900	21000	20500
546 mμ	12100	11600	10400	9380	8300	7600	—

Wenn wir für $x = 0{\cdot}5$, $\varepsilon_{579} = 25000$ und $\varepsilon_{546} = 10000$ setzen ($c \approx 1 - 2 \cdot 10^{-4}$), so ergibt sich annähernd $\varepsilon_{A_2}/2\ \varepsilon_A \approx 2$ bei den zwei Wellenlängen. Daraus berechnet sich $x = 0{\cdot}5$ $\beta \approx 0{\cdot}3$. Für $x = 0{\cdot}2$ erhält man $\beta \approx 0{\cdot}1$, d. h. der photochemisch wirksame Bruchteil der absorbierten Strahlung soll in 10^{-4} mol. Lösung etwa dreimal größer sein als in 10^{-3} mol. Lösung, was sich natürlich in einer entsprechenden γ-Variation wiederspiegeln muß. Das ist tatsächlich auch der Fall. Ich möchte diese Erklärung der kleinen Quantenausbeuten gegen-

[1]) Berechnet aus den Tabellen 46 und 47 in meiner Dissertation.

wärtig für wahrscheinlicher halten als die frühere „Desaktivierungshypothese", nach der die angeregten Farbstoffmoleküle durch Stöße zweiter Art den Hauptteil ihrer Anregungsenergie verlieren sollten.

Die photochemischen Versuche.

Die Durchführung der Versuche geschah weitgehend in derselben Weise, wie früher beschrieben worden ist[1]). Die Lichtquelle war eine Quarzquecksilberlampe (Brennspannung 120 Volt, Stromstärke 2·3 A), und als Lichtfilter für die einzelnen Strahlengattungen dienten die von CHR. WINTHER[2]) angegebenen Kombinationen von anorganischen Salzlösungen. Die Reaktions- und Filterküvetten befanden sich in einem Glaswasserthermostaten von 20·0° Temperatur. Die Absorption in 1·4 cm Schichtdicke war meistens praktisch vollständig.

a) Die Lichtreaktion zwischen A und BH_2 bei $\lambda = 579$ und 546 mμ.

Diese schon früher studierte Reaktion wurde nun bei verschiedenen A- und BH_2-Konzentrationen für drei p_H-Werte in saurer Lösung (2·0, 3·0 und 4·6) eingehend untersucht. Es soll hier bemerkt werden, daß die Hemmungswirkung des gelösten restlichen Sauerstoffes auf die $A - BH_2$-Reaktion bisweilen (bei $p_H = 4{\cdot}6$ und $c = 10^{-3}$) so groß war, daß bei den vorhandenen Lichtintensitäten keine Reaktion stattfand. Dabei ist zu bedenken, daß unter diesen Bedingungen das Redoxpotential des Farbstoffsystems am negativsten ist, wodurch das Gleichgewicht $A + BH_2 \rightleftarrows AH_2 + B$ nach links stark verschoben ist, selbst in ganz sauerstofffreier Lösung. Um deshalb eine meßbare Umsetzung zu erreichen, wurde in einigen Fällen mit der gesamten sichtbaren Strahlung der Hg-Lampe gearbeitet. Der Hauptzweck dieser Versuche war, die Änderung von γ mit den A- und BH_2-Konzentrationen zu untersuchen.

Die nachfolgenden Tabellen geben die wichtigsten Ergebnisse. Es bedeutet:

t die Zeit in Minuten nach dem Beginn des Versuches,

c die durch Extinktionsmessungen jeweils ermittelte Farbstoffkonzentration in Mol/Liter,

$\gamma = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \Big/ E_{\text{abs.}}$ die Quantenausbeute in Mol/Einstein unter Berücksichtigung einer etwa gleichzeitig verlaufenden Dunkelreaktion.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 180. Ferner Diss., S. 99 bis 105.

[2]) CHR. WINTHER, Z. Elektrochem. **43** (1937) 694.

Die Tabellen 8 bis 13 enthalten die Versuche bei $p_H = 4{\cdot}6$ (in 0·01 mol. Essigsäure-Acetatpuffer). Dann folgen die Messungen bei $p_H = 3{\cdot}0$ (in 0·001 norm. *HCl*) in den Tabellen 14 bis 19, und schließlich sind in den Tabellen 20 und 21 zwei Versuche bei $p_H = 2{\cdot}0$ (in 0·010 norm. *HCl*) angeführt.

Versuche bei $p_H = 4{\cdot}6$.

Tabelle 8. $(A) = 1 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 5 \cdot 10^{-2}$.

	t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ	Dunkelreaktion t	Dunkelreaktion $c \cdot 10^5$	Dunkelreaktion $-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$
	0	8·65	1·9	0·024	0	8·70	0·1
	12	6·40	1·5		30	8·40	0·08
	25	4·40	0·14		80	8·00	
	32	4·30	0·80			Reoxy-	
$\lambda = 579$	40	3·65				dation	
$E_{abs.} = 7{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	50	3·85	stationär		60	3·80	
	60	3·80			65	5·45	− 3·30
					75	7·30	− 1·85
					90	8·65	− 0·90
	0	8·65	1·65	0·021			
$\lambda = 546$	10	7·00	1·95				
$E_{abs.} = 9{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	20	5·05	0·40				
	30	4·65					

Wenn die Reoxydationsgeschwindigkeit während der Anfangsperioden der Bestrahlungen zwischen $c = 8{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ zu rund $1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ angenommen wird, so ergibt sich für die 579 mμ-Periode: $-\Delta c/\Delta t = 3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ und für die 546 mμ-Periode entsprechend $3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$. Durch Division mit den entsprechenden $E_{abs.}$-Werten erhält man $\gamma_{579} = 0{\cdot}042$ und $\gamma_{546} = 0{\cdot}034$.

Tabelle 9. Unfiltriertes Licht.
$(A) = 1 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-2}$.
$E_{abs.} \approx 3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.

t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ
0	9·4		
5	0·9	17	0·05
10	0·6	stationär	
20	0·6		

Tabelle 10. Unfiltriertes Licht.
$(A) = 1 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-3}$.
$E_{abs.} \approx 3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.

t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ
0	10·2		
5	4·6	11	0·03
10	1·2	stationär	
20	1·3		

Tabelle 11. $(A)=2\cdot10^{-4}$. $(BH_2)=5\cdot10^{-2}$. $\lambda=579$ mμ. $E_{abs.}=6{\cdot}8\cdot10^{-5}$.

t	$c\cdot10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t}\cdot10^6$	$\gamma_{korr.}$	t	$c\cdot10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t}\cdot10^6$
					Dunkelreaktion	
0	15·3			10	15·5	
		2·4	0·027			0·6
10	12·9			20	14·9	
		1·2	0·018			0
20	11·7			30	14·9	
		2·1	0·031			0·3
30	9·6			50	14·6	
		2·0	0·029			0·4
40	7·6			70	14·2	
		1·6	0·024			
50	6·0				Reoxydation	
		1·2	0·028			
60	4·8			0	5·1	
		stationär				−0·7
70	5·1			15	6·2	
		Mittelwert:	0·026			

Tabelle 12. $(A)=2\cdot10^{-4}$. $(BH_2)=5\cdot10^{-3}$. $\lambda=579$ mμ. $E_{abs.}=6{\cdot}5\cdot10^{-5}$.

t	$c\cdot10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t}\cdot10^6$	γ	t	$c\cdot10^5$	$\frac{\Delta c}{\Delta t}\cdot10^6$
					Reoxydation	
0	20·4					
		0·4	0·01			
10	20·0					
		0·4				
20	19·6					
		0·9	0·014			
50	16·8					
		1·0	0·015			
65	15·3			120	9·8	
		1·3	0·020			4·8
80	13·3			125	12·2	
		0·7	0·011			3·0
105	11·4			130	13·7	
		1·0	0·015			3·8
120	9·8			135	15·6	
		Mittelwert:	0·015			

Unter Berücksichtigung der gemessenen sehr hohen Reoxydationsgeschwindigkeit im Dunkeln nach der Bestrahlung berechnet sich die wahre Reduktionsgeschwindigkeit zu $4{\cdot}9\cdot10^{-6}$ und $\gamma_{korr.}=0{\cdot}075$.

Tabelle 13. $(A)=1\cdot10^{-3}$. $(BH_2)=1\cdot10^{-2}$. Unfiltriertes Licht. $E_{abs.}\approx6\cdot10^{-4}$.

t	$c\cdot10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t}\cdot10^5$	γ
0	10·0		
		1·8	0·030
10	8·2		
		1·0	0·017
20	7·2		
		0·9	0·015
30	6·3		
		0·6	0·010
40	5·7		
		1·0	0·017
50	4·7		
		Mittelwert:	0·018

Versuche bei $p_H = 3{\cdot}0$.

Tabelle 14. $(A) = 1 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-2}$. $\lambda = 546$ mμ. $E_{abs.} = 9{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$.

t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ	t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$
					Dunkelreaktion	
0	9·5	13·8	0·14	15	9·3	1·2
5	2·6	4·0		20	8·7	
10	0·6	stationär			Reoxydation	
15	0·6			15	0·6	−0·6
				25	1·2	−1·2
				30	1·8	

Tabelle 15.
$(A) = 1 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-4}$.
$\lambda = 579$ mμ. $E_{abs.} = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$.

t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ
0	9·0	8·2	0·11
5	4·9	3·4	
10	3·2	stationär	
15	3·2		
	Reoxydation		
15	3·2	−2·0	
25	5·2	−1·2	
30	5·8		

Tabelle 16.
$(A) = 1 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-4}$.
$\lambda = 546$ mμ. $E_{abs.} = 1{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$.

t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ
0	10·0	8·4	0·07
5	5·8		
10	6·0	stationär	
15	6·6		
	Reoxydation		
15	6·6	−1·6	
20	7·4		

Tabelle 17. $(A) = 2 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 5 \cdot 10^{-3}$. $\lambda = 579$ mμ. $E_{abs.} = 7{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$.

t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ	t	$c \cdot 10^5$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$
					Reoxydation	
0	18·8	9·4	0·12	25	1·0	2·6
5	14·1	8·2	0·11	30	2·3	2·2
10	10·0	10·0	0·13	40	4·5	1·6
18	1·9	—		50	6·1	
25	1·0					
		Mittelwert:	0·12			

Tabelle 18. $(A) = 2 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 5 \cdot 10^{-4}$.

	t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ
$\lambda = 579$ mμ	0	18·2		
$E_{abs.} = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	10	9·2	9·0	0·125
	15	4·8	8·8	0·122
	18	1·8	10·0	0·139
	25	1·3	—	

Tabelle 18 (Fortsetzung).

	t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ
$\lambda = 546$ mμ	0	18·2		
$E_{abs.} = 1{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$	5	12·3	11·8	0·098
	10	6·5	11·6	0·097
	13	2·3	14·0	0·117
	20	1·3	—	

Mittelwerte: $\gamma_{579} = 0{\cdot}13$, $\gamma_{546} = 0{\cdot}10$

Tabelle 19. $(A) = 1 \cdot 10^{-3}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-2}$. $\lambda = 546$ mμ. $E_{abs.} = 1{\cdot}21 \cdot 10^{-4}$.

t	$c \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ
0	8·37		
10	8·15	2·2	0·018
20	7·92	2·3	0·019
40	7·70	1·1	
60	7·67	stationär	
80	7·62		

Mittelwert: 0·02

Versuche bei $p_H = 2{\cdot}0$.

Tabelle 20. $(A) = 2 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 5 \cdot 10^{-4}$. $\lambda = 579$ mμ. $E_{abs.} = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$.

t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ		Dunkelreaktion	
				t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$
0	19·4	10·4	0·139	13	19·2	0·7
8	11·1	10·6	0·141	35	17·8	
17	1·6	—				
20	0·8				Reoxydation	
				20	0·8	−0·8
				30	1·6	

Mittelwert: 0·14

Tabelle 21. $(A) = 5 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-3}$. $\lambda = 579$ mμ. $E_{abs.} = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$.

t	$c \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ		Dunkelreaktion	
				t	$c \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$
0	5·2	13·4		10	5·2	3·1
5	4·53	7·4		23	4·8	3·1
18	3·57	7·8	0·10	36	4·4	3·3
30	2·64	6·0		48	4·0	3·6
45	1·74	8·2		62	3·5	0·7
58	0·68	2·7		76	3·4	0·6
72	0·30	0·8		92	3·3	
85	0·20					

Die korrigierte photochemische Umsetzung während der ersten 60 Minuten wird $4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ und $\gamma_{korr.} = 0{\cdot}06$.

Tabelle 22. Übersicht über die Quantenempfindlichkeiten.

$p_H =$	4·6			3·0			2·0	
(A) / (BH_2)	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$
$1\cdot10^{-4}$				0·11 (579) 0·07 (546)				
$5\cdot10^{-4}$					0·13 (579) 0·10 (546)		0·14	
$1\cdot10^{-3}$	0·03							0·06
$5\cdot10^{-3}$		0·015			0·12			
$1\cdot10^{-2}$	0·05		0·018	0·14		0·02		
$5\cdot10^{-2}$	0·042 (579) 0·034 (546)	0·026						

In der Tabelle 22 wird eine Übersicht der γ-Werte gegeben. Man erkennt daraus, daß die Werte bei $p_H = 4{\cdot}6$ durchschnittlich viel kleiner sind als in den saueren Lösungen. Außerdem sieht man, daß mit wachsender A-Konzentration ($1\cdot10^{-4}-1\cdot10^{-3}$) γ merklich sinkt. Dagegen ist die Änderung mit (BH_2) sehr unerheblich. Der obere Wert von γ bei diesen Farbstoffkonzentrationen scheint bei etwa 0·15 zu liegen. Dieser Wert soll nach der früheren Erörterung in erster Linie durch den wirksamen Absorptionsfaktor β gegeben sein und ferner durch den Bruchteil der effektiven A^*-BH_2-Stöße.

b) Die Lichtreaktion zwischen B und AH_2 bei $\lambda = 436$ und 405 mμ.

Für die Lichtreaktion zwischen B und AH_2 mit B als Photoaktor liegen die Verhältnisse in verschiedener Hinsicht recht verwickelt. Erstens besitzen die drei Komponenten A, AH_2 und B eine beträchtliche Absorption bei 436 und 405 mμ, und zweitens müssen die Dunkelreaktionen berücksichtigt werden. Wir betrachten hier die gegenseitigen Absorptionsverhältnisse der Komponenten A und B. Die Beziehungen zwischen ε_{AH_2} und ε_B wurden ja bereits auseinandergesetzt. Bei $\lambda = 492$, 436 und 405 mμ gab eine $1\cdot10^{-4}$ mol. Lösung von A die folgenden etwas abgerundeten ε-Werte: 4400, 1200 und 1250. Diese Werte zusammen mit ε_B sind als Funktion der Wellenlänge zwischen 500 mμ und 400 mμ in der Fig. 4 graphisch wiedergegeben (die Kurven I und II). Die Kurve III gibt das Verhältnis $\varepsilon_B/(\varepsilon_B+\varepsilon_A)$. Man sieht, daß dieser Bruch bei etwa 420 mμ am größten ist (0·17), und daß die innere Filterwirkung von A auf die $B-AH_2$-Reaktion für die *Hg*-Linien 436 und 405 mμ etwa dieselbe ist. Für $(A)=1\cdot10^{-4}$, bzw. $5\cdot10^{-5}$ und $(B)=5\cdot10^{-3}$, was ungefähr den Be-

dingungen der photochemischen Versuche entspricht, wird der photochemisch wirksame Bruchteil der Gesamtabsorption: $\frac{\varepsilon_B \cdot (B)}{\varepsilon_B \cdot (B) + \varepsilon_A \cdot (A)}$ gleich 0·9 bzw. 0·95. Die innere Filterwirkung ist somit sehr unwesentlich.

Um eine simultane Dunkelreaktion möglichst zu vermeiden, wurde das Gleichgewicht $A + BH_2 \rightleftarrows AH_2 + B$ unter geeigneten Versuchsbedingungen zuerst im Dunkeln eingestellt. Ein äquimolares, mit Stickstoff entlüftetes Gemisch von B und BH_2 in 0·01 mol. HCl-Lösung besaß die Konzentrationen $(B) = (BH_2) = 5 \cdot 10^{-3}$. Zu dieser Lösung wurde eine Methylenblaulösung derselben Wasserstoffionenkonzentration in solcher Menge zugesetzt, daß die Totalkonzentration des Farbstoffsystems $(A) + (AH_2)$ $2 \cdot 10^{-4}$ betrug. Nach beendeter Gleichgewichtseinstellung und Temperierung bei 20·0° im Dunkeln wurde das Gemisch abwechselnd mit 436-mμ- und 405-mμ-Licht bestrahlt und die Veränderung der A-Konzentration spektrophotometrisch gemessen. Dabei wurden annähernd stationäre Endzustände höherer Methylenblaukonzentration erreicht, welche durch die Lichtintensität und die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Dunkelreaktion gegeben sind. Die Quantenausbeute beträgt etwa 0·2.

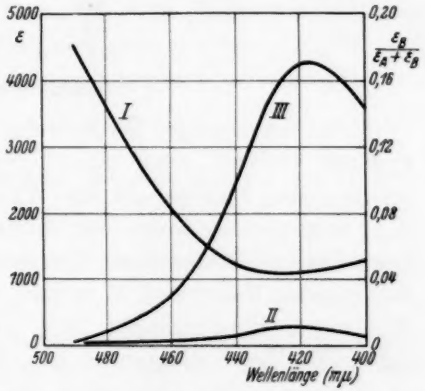


Fig. 4. Die Absorptionsverhältnisse der Komponenten A und B im blauen und violetten Spektrum.

I. ε_A. II. ε_B.

III. $\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A + \varepsilon_B}$; Ordinate rechts.

Die Tabellen 23 und 24 enthalten die Messungen.

Tabelle 23. $\lambda = 436$ mμ. $E_{abs.} = 2{\cdot}16 \cdot 10^{-5}$.

Lichtreaktion			Rückreaktion		
t	$c \cdot 10^5$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$
0	2·80		0	5·50	
		2·20			2·9
10	5·00		5	4·05	
		0·25			2·1
20	5·25		10	3·00	
		0·20			1·4
30	5·45		15	2·30	
		0·10			0·4
35	5·50		30	1·65	

Tabelle 24. $\lambda = 405$ mμ. $E_{abs.} = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$.

Lichtreaktion			Rückreaktion		
t	$c \cdot 10^5$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	t	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$
0	1·65		0	4·15	
		2·0			1·5
5	2·65		5	3·40	
		1·6			1·5
10	3·45		10	2·65	
		0·9			0·3
15	3·90		20	2·35	
		0·4			
20	4·10				
		0·1			
25	4·15				

Schlußbemerkung.

Die vollständige Erforschung der Photochemie dieser Redoxsysteme verlangt auch eine Untersuchung über die direkte Einwirkung des Lichtes auf die Wasserstoffdonatoren AH_2 und BH_2, d. h. ihre photolytische Dehydrierung im Ultraviolett. Eine solche quantitative Untersuchung über die Komponente „AH_2" in 0·10 norm. *HCl*-Lösung findet sich in meiner Dissertation. Ein abgeschlossenes Bild dieser Photoprozesse liegt jedoch noch nicht vor. Ich hoffe, später darüber berichten zu können.

Herrn Prof. Dr. Chr. Winther (Kopenhagen) möchte ich auch an dieser Stelle für wertvolle Kritik bestens danken.

Lund, Chemisches Institut der Universität.
Juli 1938.

Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose.

Von

T. Kubo und **K. Kanamaru.**

(Aus dem Institut für Faserforschung der Kaiserlichen Universität Osaka und dem Laboratorium für Cellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 38.)

I.

Es wurde röntgenographisch beobachtet, daß beim Erhitzen von Hydratcellulose in einigen Flüssigkeiten oder Gasen auf höhere Temperatur der Parallelitätsgrad der Kristallite erhöht und gleichzeitig bei den meisten polaren Flüssigkeiten eine Rückverwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose bewirkt wird.

II.

1. Durch Behandlung einiger Hydratcelluloseproben (mercerisierte Ramiefasern, Viscose- und Kupferseide) mit einigen organischen Flüssigkeiten oder Gasen bei höherer Temperatur wurde im allgemeinen der Parallelitätsgrad der Kristallite in den Fasern erhöht und zwar besonders stark, wenn das Behandlungsmittel auf Hydratcellulose solvatisierend wirkte bzw. stark polar war.

2. Wenn dabei die zur Behandlung von Hydratcellulose angewendete Flüssigkeit stark polar war, wie z. B. Äthylenglykol, Glycerin, wurde nicht nur eine starke Erhöhung des Parallelitätsgrades der Kristallite in den Fasern, sondern auch in gewissem Grade die Rückverwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose beobachtet; dazu war eine Erhitzungstemperatur von wenigstens 200° C und eine Erhitzungsdauer über 30 Minuten nötig.

3. Je niedriger der micellare Parallelitätsgrad der Hydratcellulosefaser, oder je stärker sie gequollen war, in desto höherem Maße wurde die micellare Parallelitätsgraderhöhung von der Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose begleitet.

4. Es wurde versucht, vom Standpunkt der „Fransentheorie" aus eine plausible Erklärung für die oben beschriebenen Befunde zu geben.

I. Die Erhöhung des Parallelitätsgrades der Kristallite bei der Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose.

Die bekannte Tatsache, daß man bei der Regenerierung der meisten Cellulosederivate die gleiche Hydratcellulose erhält, und daß der Temperaturkoeffizient der Mercerisierung negativ ist, würde dafür sprechen, daß die Anordnung der Hydratcellulose eine etwas größere Stabilität als die durch das Wachstum entstandene native

Anordnung besitzt. In der Tat gelingt es nur sehr schwer, die kristalline Struktur von Hydratcellulose direkt[1]) in die der natürlichen Cellulose überzuführen. Eine solche Umwandlung ist bis jetzt noch kaum untersucht worden.

Bei der Vortragstagung der Society of Chemical Industry, Japan, im April 1937 haben wir einiges über die Möglichkeit einer solchen Umwandlung mitgeteilt. Bei diesen Vorversuchen hatten wir nämlich röntgenographisch beobachtet, daß das Gitter von Hydratcellulose durch Behandlung mit einigen polaren Flüssigkeiten bei höherer Temperatur wenigstens teilweise in das der nativen Cellulose übergeführt wird.

In analoger Arbeitsweise gelang es auch neuerdings K. H. Meyer und seinem Mitarbeiter diese Umwandlung zu verwirklichen[2]). Da sie aber ihre Arbeit nur in kurzen Umrissen mitgeteilt haben, läßt sich aus dieser vorläufigen Mitteilung nicht genau ersehen, bis zu welchem Grade diese Umwandlung stattgefunden hat, und welches Maß der Umwandlung sie eine vollständige Transformation des Gitters der Hydratcellulose in das der nativen Cellulose nennen.

In der Zwischenzeit haben wir die sehr interessante Beobachtung gemacht, daß bei dieser Umwandlung gleichzeitig der Parallelitätsgrad der Kristallite erhöht wird.

In dieser Arbeit soll also zuerst über die bei dieser Beobachtung erzielten Ergebnisse berichtet werden. Eine theoretische Diskussion der Resultate und die Ergebnisse der Untersuchung über die Umwandlung von Hydratcellulose in native Cellulose bringt Teil II.

Experimenteller Teil.

1. Die Hydratcelluloseproben.

a) Mercerisierte Cellulose.

Gereinigte Ramiefasern wurden mit 20%iger $NaOH$-Lösung bei 25° C 3 Stunden lang behandelt, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure und endlich wieder mit destilliertem Wasser gewaschen, in einem Vakuumtrockenschrank bei 60° C getrocknet und nachher im P_2O_5-Exsiccator etwa 2 Wochen lang aufbewahrt.

---

[1]) Daß auf dem Umwege über irgendein Zwischenprodukt eine Rückverwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose möglich ist, ist bisher schon von einigen Forschern beobachtet worden (Barry, Peterson und King, J. Amer. chem. Soc. **58** (1937) 333; Hess und Gundermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 527; Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 7). [2]) K. H. Meyer und N. P. Badenhuizen, Nature **140** (1937) 281.

b) Ein Kupferseidepräparat.

Eine Probe der Kupferseide des Handels (75 Denier) wurde wiederholt mit kochendem Wasser gewaschen, in einem Vakuumtrockenschrank bei 60° C getrocknet und 2 Wochen lang in einem P_2O_5-Exsiccator aufbewahrt.

c) Ein Viscosepräparat.

Die gewöhnliche Viscoseseide des Handels (120 Denier) wurde wie das Präparat (b) gereinigt und getrocknet.

2. Die verwendeten Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeiten, mit denen die Hydratcelluloseproben bei hohen Temperaturen behandelt wurden, wurden hergestellt, indem die im Handel befindlichen reinsten Präparate nach den in dem Buch von Weissberger und Proskauer angegebenen Verfahren gereinigt wurden.

So wurden verwandt:

	Sdp. in °C (760 mm *Hg*)
Äthylenglykol	197
Glycerin	290
Cineol	176
Benzol	80

Außer diesen Flüssigkeiten wurden als Behandlungsmedien, in denen Hydratcellulose bei verschiedenen Temperaturen erhitzt wurde, auch einige Gase wie CO_2, N_2, H_2 benutzt.

Jede der Hydratcelluloseproben wurde in dem Versuchsmedium auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt, wobei sie in einem kleinen Glasrahmen eingespannt war.

3. Versuchsanordnung.

a) Erhitzungsvorrichtung.

Die Hydratcelluloseproben wurden im gespannten Zustande in einem 100 cm^3 fassenden messingnen oder eisernen Druckkessel zusammen mit der Versuchsflüssigkeit auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Bei der Erhitzung der Proben in Gas wurde ein messingner Druckkessel benutzt, dem ständig das betreffende vorerhitzte Gas zugeführt wurde. Zur Erhitzung des Kessels wurde ein Ölbad benutzt, dessen Temperatur durch Messung kontrolliert wurde.

b) Röntgenaufnahmetechnik.

Für die Aufnahmen wurde eine Röntgenröhre mit Kupferantikathode verwendet. Die Expositionszeit betrug bei 45 kV und 6 mA 3 bis 4 Stunden. Zur Ausschaltung von β-Strahlung wurde die Kupferstrahlung mit einer *Ni*-Folie gefiltert.

Die im folgenden wiedergegebenen Röntgendiagramme sind mittels der von dem einen der Autoren (Kubo) mit einem anderen Mitarbeiter früher mitgeteilten zylindrischen Faserkamera[1]) hergestellt worden: Wenn man die Probe in der Mitte

[1]) Y. Go und T. Kubo, J. Cellulose Inst. **12** (1936) 79.

des einen Endes des Kamerazylinders, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, befestigt und die Röntgenstrahlung parallel zur Zylinderachse dieser Kamera einfallen läßt, so zeigt der DEBYE-SCHERRER-Kreis nach der Ausbreitung des zylindrischen Films eine gerade Linie, längs der man die Intensitätsverteilung auf dem

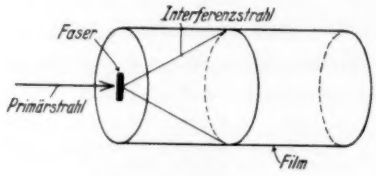


Fig. 1.

DEBYE-SCHERRER-Kreis mit dem Mikrophotometer sehr leicht und genau vermessen kann. Die Photometermessungen wurden mit Hilfe eines optischen Keils umgerechnet.

Versuchsergebnisse.

Von den Versuchsergebnissen für den Parallelitätsgrad der Kristallite in den Fasern wurden die wichtigeren übersichtlich in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Erhitzungsbedingungen der Probe			$\pi = \left(\frac{90° - H°/2}{90°}\right) \cdot 100$			
			Gereinigte Ramie	Mercerisierte Ramie	Kupferseide	Viscoseseide
(Unbehandeltes Ausgangsmaterial)			93·0	87·5	86·4	85·4
Art des Behandlungsmediums	Temp. (° C)	Dauer (Stunden)				
Glykol	240	1	—	91·1	—	88·2
Glycerin	250	1	—	91·1	90·5	90·5
Cineal[1])	250	1	—	88·2	—	86·5
Benzol	200	3	—	89·0	—	85·9
N_2	225	3	—	90·2	—	86·1
H_2	140	5	—	88·2	—	87·5
CO_2	140	5	—	89·4	—	86·4

Es wurde, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, beobachtet, daß bei der Erhitzung von Hydratcellulose in organischen Flüssigkeiten auf höhere Temperatur der Parallelitätsgrad der Kristallite im allgemeinen höher wird, und daß diese Erhöhung immer bei der Umwandlung von Hydratcellulose in native Cellulose eintritt. Diese letzte Tatsache scheint dafür zu sprechen, daß die kristallographische, also

intramicellare Umwandlung und die Erhöhung der Parallelität der Kristallite miteinander in enger Beziehung stehen.

Auch bei der Behandlung der Probe mit solchen Flüssigkeiten, die diese Umwandlung nicht bewirken können (z. B. mit unpolaren Flüssigkeiten, wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff) oder sogar mit Gasen ist diese Erhöhung, wenn auch nach langen Erhitzungszeiten, deutlich bemerkbar.

Der in dieser Tabelle angegebene Parallelitätsgrad π wurde, wie früher von dem einen der Autoren (KUBO) und seinem Mitarbeiter erwähnt wurde[1]), folgendermaßen definiert:

$$\pi = \left(\frac{90° - H°/2}{90°}\right) \cdot 100.$$

Dabei bedeutet $H°$ die Halbwertsbreite der stärksten Äquatorinterferenz (002) in der längs des DEBYE-SCHERRER-Kreises erhaltenen Intensitätsverteilungskurve.

Einige von den in der oben erwähnten Weise aufgenommenen Röntgenbildern der nichtbehandelten und der wie oben behandelten Proben seien in Fig. 2 bis 5 gezeigt.

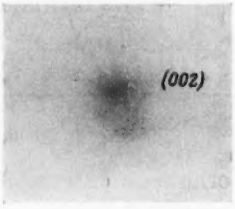


Fig. 2.

Fig. 3.

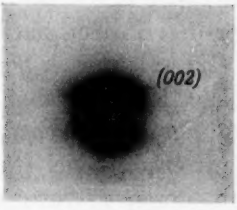


Fig. 4.

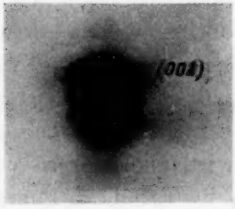


Fig. 5.

Vergleicht man die Interferenz (002) einer nichtbehandelten Probe mit der einer behandelten, z. B. die Interferenz in Fig. 2

[1]) Y. GO und T. KUBO, J. Soc. chem. Ind. Japan **39** (1936) 929.

mit der entsprechenden in Fig. 3 oder die in Fig. 4 mit der in Fig. 5, so sieht man deutlich, daß sie durch derartige Behandlung der Probe etwas schärfer geworden ist.

Während in Tabelle 1 die Ergebnisse für die Proben, deren π-Werte über 85 betragen, angegeben sind, ist in Fig. 6 der Einfluß der Behandlung auf die π-Werte bei denjenigen Proben, deren π-Werte viel niedriger als die in Tabelle 1 angegebenen liegen, schematisch

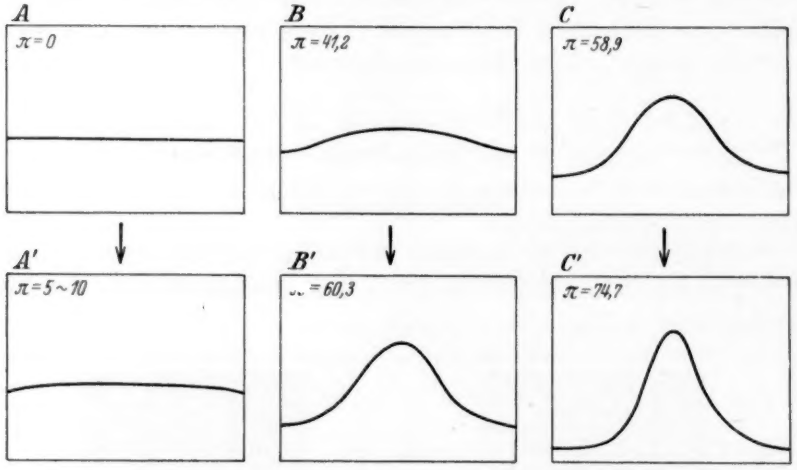


Fig. 6.

dargestellt. Dabei zeigt A die wie oben erhaltene Intensitätsverteilungskurve einer Viscoseseide, die bei einer sehr kleinen Spinngeschwindigkeit (also bei 1 m/min) gesponnen worden ist, B die entsprechende einer bei 3 m/min gesponnenen Probe und C für 5 m/min. A', B' und C' sind analoge Kurven dieser drei Proben nach 1stündiger Behandlung mit Glykol bei 250° C. Zwar läßt sich bei A, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, eine durch diese Erhitzungsbehandlung bewirkte nicht sonderlich große Erhöhung von π beobachten, bei B und C wird aber der π-Wert dadurch stark erhöht, viel stärker als bei den in Tabelle 1 angegebenen Proben, deren π-Werte über 85 liegen: Während sich bei den in Tabelle 1 angegebenen Proben nur eine 1- bis 4%ige Zunahme von π zeigte, wurde im allgemeinen bei den Proben mit sehr niedrigem Parallelitätsgrade eine 5- bis 19%ige Steigerung von π beobachtet[1]).

[1]) Diese Probe wurde nur luftgetrocknet.

II. Die unmittelbare Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose.

Wie die Autoren im Teil I beschrieben haben, wird beim Erhitzen von Hydratcellulose in einigen Flüssigkeiten oder Gasen auf höhere Temperatur im allgemeinen der Parallelitätsgrad der Kristallite erhöht und gleichzeitig bei den meisten polaren Flüssigkeiten eine Umwandlung von Hydratcellulose in native Cellulose bewirkt, was sich in gewissem Grade auch röntgenographisch beobachten läßt. Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Diskussion der in der vorangehenden Mitteilung berichteten Ergebnisse und besonders mit der Untersuchung über die Natur der Rückverwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose.

Experimenteller Teil.

1. Die verwendeten Flüssigkeiten.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden außer den im ersten Teil verwendeten Flüssigkeiten, mit denen die Hydratcelluloseproben behandelt werden sollten, Diäthylenglykol, Pyridin, Anilin und Monoacetin benutzt.

Die im Handel befindlichen reinsten Präparate dieser Flüssigkeiten wurden nach üblichen Verfahren gereinigt. So wurden verwandt:

	Sdp. in 0° C (760 mm *Hg*)
Diäthylenglykol . . .	250
Pyridin	116
Anilin	184
Monoacetin	158 bis 165

2. Versuchsmethodik.

Sowohl bei der Erhitzungsbehandlung der Proben wie auch bei den Röntgenaufnahmen wurde die in Teil I geschilderte Methodik angewandt.

Versuchsergebnisse.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß zur Rückverwandlung der Hydratcelluloseproben, deren π-Wert über 85 beträgt, in natürliche Cellulose durch Behandlung der Proben mit einer der erwähnten Flüssigkeiten mindestens eine Erhitzungstemperatur von über 200° C und eine Erhitzungsdauer von über 30 Minuten nötig ist; sowohl wenn die Temperatur niedriger als 200° C ist, wie auch wenn die

Dauer weniger als 30 Minuten beträgt, tritt die Umwandlung nur teilweise ein, und man erhält nur ein Mischdiagramm, in dem die Hydratcelluloseinterferenzen stark erhalten sind; wenn aber die Temperatur zu hoch ist oder die Erhitzung zu lange dauert, werden die Fasern krümelig oder teilweise verkohlt und im extremen Fall in der Flüssigkeit dispergiert.

Als einer der Faktoren, die eine Beeinträchtigung der mechanischen Festigkeit der Fasern bewirken, ist außer den oben erwähnten auch der Einfluß zu nennen, den das in den Fasern oder in der Flüssigkeit enthaltene Wasser ausübt.

Hinsichtlich des kleinsten abbauenden Einflusses auf die Faserstruktur und der größten Wirkung auf die Umwandlung sind Äthylenglykol und Diäthylenglykol als Behandlungsflüssigkeiten am geeignetsten.

Zusammenhang zwischen dem Trocknungsgrad der Proben und dem Umwandlungsgrad.

Einige der bei behandelten und nichtbehandelten Proben erhaltenen Diagramme sind in Fig. 7 bis 12 dargestellt.

Aus den Versuchsergebnissen wurden die, welche den Einfluß des Trocknungsgrades der Proben auf den Umwandlungsgrad von Hydratcellulose in natürliche Cellulose zeigen, übersichtlich in Tabelle 2 zusammengestellt.

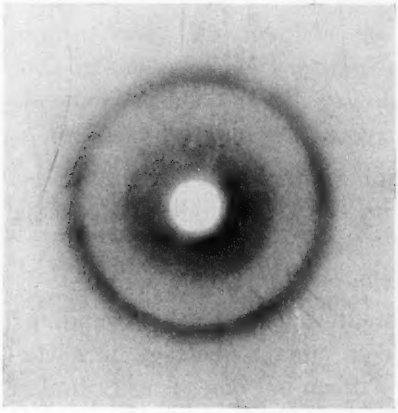


Fig. 7. Mercerisierte Ramie behandelt (siehe Tabelle 2).

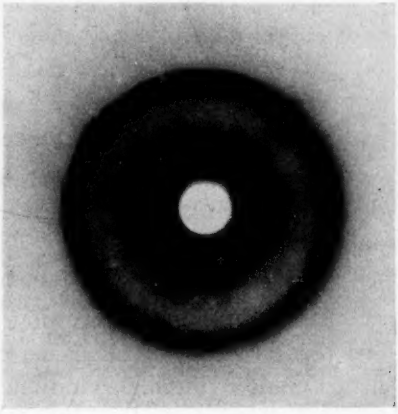


Fig. 8. Viscoseseide unbehandelt (siehe Tabelle 2).

Berichtigung

zu der Arbeit

„Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose".

Von T. Kubo und K. Kanamaru.

Band **182**, S. 341—360.

Durch ein Versehen sind die Röntgenogramme — mit Ausnahme der Fig. 14 — vertauscht worden.

Es gehört zu Unterschrift	Fig.	7	das Röntgenogramm von	Fig.	15a
„	„	8	„	„	16a
„	„	9	„	„	17a
„	„	10	„	„	15b
„	„	11	„	„	17b
„	„	12	„	„	16b
„	„	13	„	„	9
„	„	15a	„	„	7
„	„	15b	„	„	11
„	„	16a	„	„	8
„	„	16b	„	„	12
„	„	17a	„	„	10
„	„	17b	„	„	13

Nachfolgend die Diagramme in der richtigen Zuordnung.

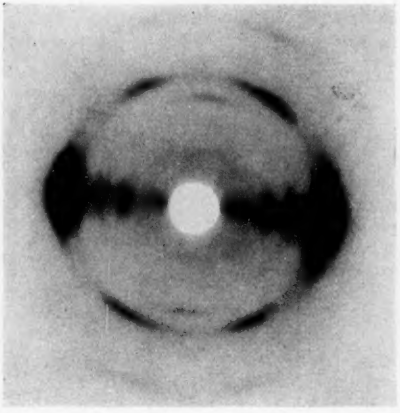


Fig. 7. Mercerisierte Ramie behandelt (siehe Tabelle 2).

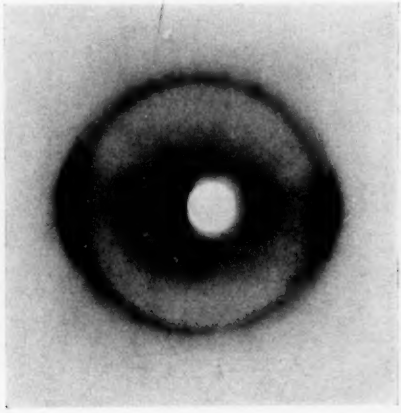


Fig. 8. Viscoseseide unbehandelt (siehe Tabelle 2).

Berichtigung.

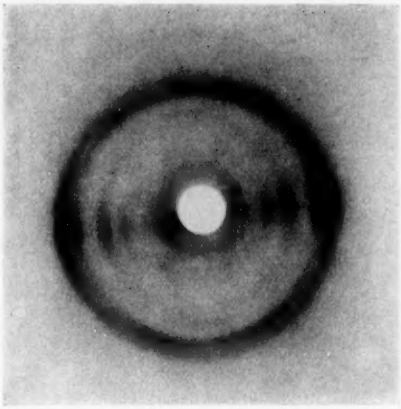


Fig. 9. Viscoseseide behandelt (siehe Tabelle 2).

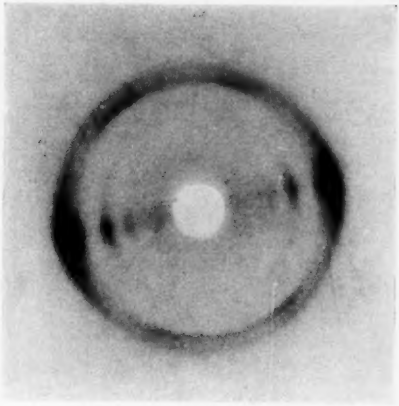


Fig. 10. Viscoseseide behandelt (siehe Tabelle 2).

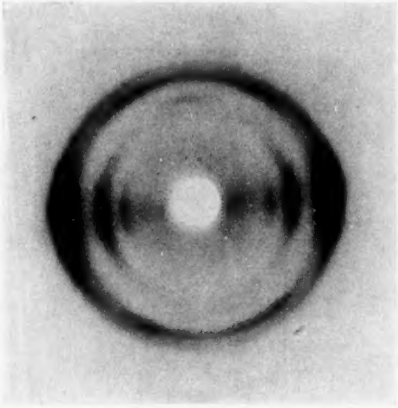


Fig. 11. Viscoseseide behandelt (siehe Tabelle 2).

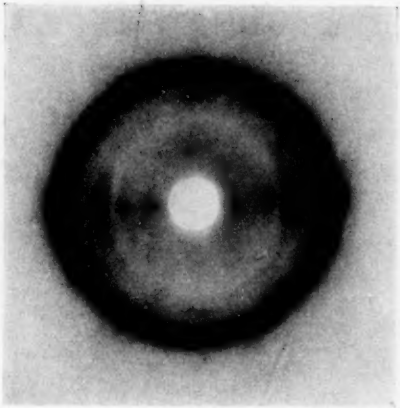


Fig. 12. Viscoseseide behandelt (siehe Tabelle 2).

Berichtigung.

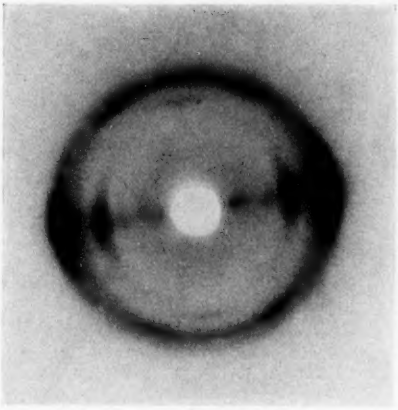


Fig. 13. Viscoseseide I
(siehe Tabelle 3).

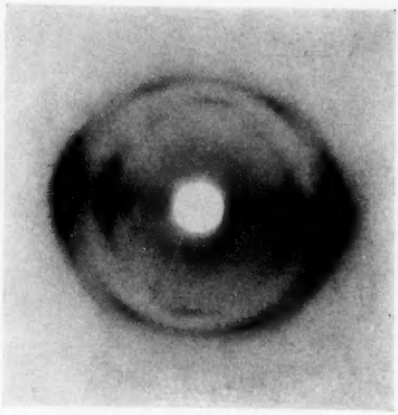


Fig. 14. Viscoseseide II
(siehe Tabelle 3).

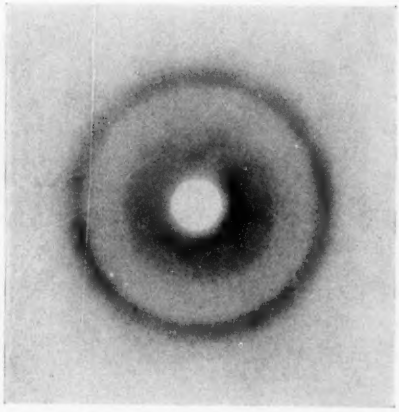


Fig. 15a. Viscoseseide unbehandelt
(Spinngeschwindigkeit = 1 m/min).

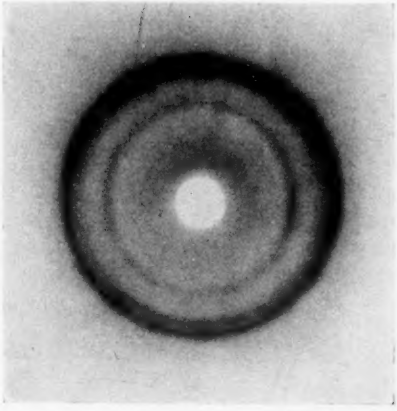


Fig. 15b. Viscoseseide behandelt
(Spinngeschwindigkeit = 1 m/min).

Berichtigung.

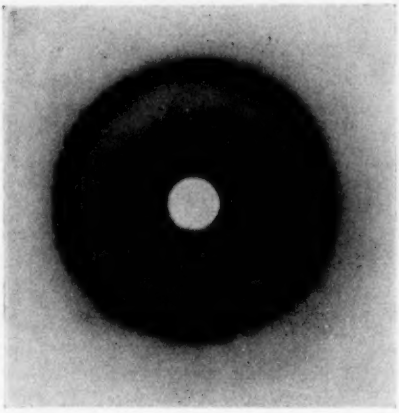


Fig. 16a. Viscoseseide unbehandelt (Spinngeschwindigkeit = 3 m/min).

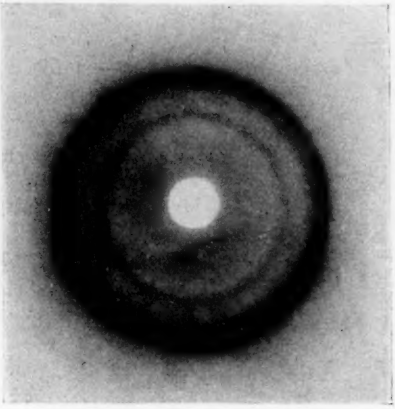


Fig. 16b. Viscoseseide behandelt (Spinngeschwindigkeit = 3 m/min).

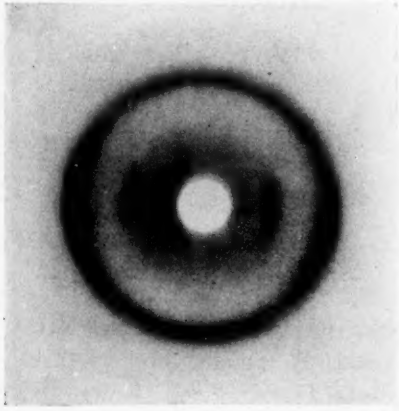


Fig. 17a. Viscoseseide unbehandelt (Spinngeschwindigkeit = 5 m/min).

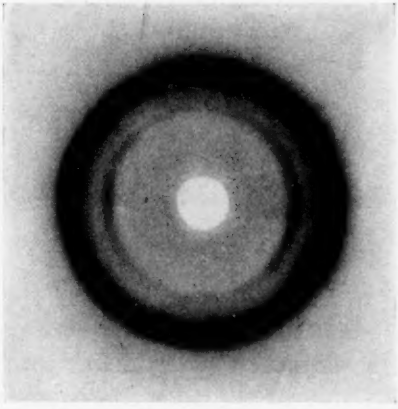


Fig. 17b. Viscoseseide behandelt (Spinngeschwindigkeit = 5 m/min).

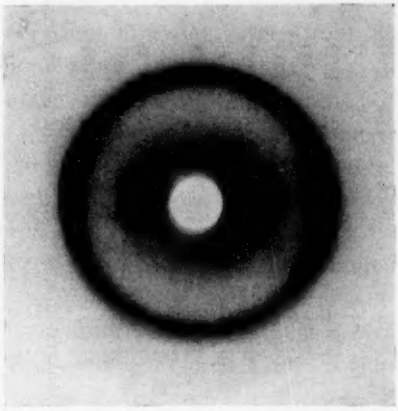


Fig. 9. Viscoseseide behandelt (siehe Tabelle 2).

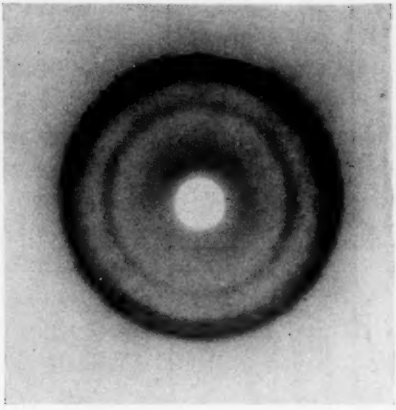


Fig. 10. Viscoseseide behandelt (siehe Tabelle 2).

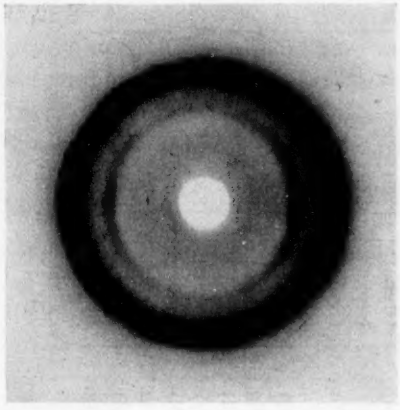


Fig. 11. Viscoseseide behandelt (siehe Tabelle 2).

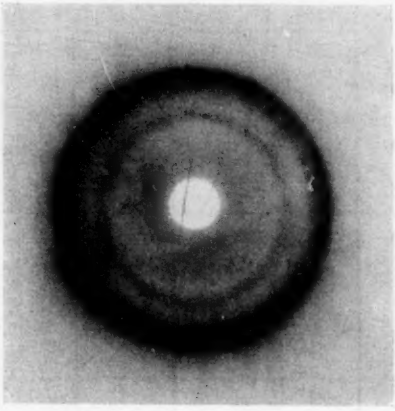


Fig. 12. Viscoseseide behandelt (siehe Tabelle 2).

Die Intensität der Interferenzpunkte wurde der Einfachheit halber durch das Verhältnis der Höhe der maximalen Intensität zu der der Interferenz A_4 der nativen Cellulose ausgedrückt, wobei die Grundschwärzung des Filmes zur Korrektion in Betracht gezogen wurde. Eine solche Intensität (I_r) ist also nur ein praktischer Maßstab für die relative Intensität. Die Intensitätsverteilung wurde an dem Äquator — jedoch bei der von uns erhaltenen Aufnahme längs der geraden Linie — mit dem Mikrophotometer vermessen.

Tabelle 2.

Art der Probe sowie der Bedingungen, unter denen die Proben behandelt wurden					Relative Intensität (I_r) einiger wichtiger Netzebenen (Intensität der Reflexe A_4 der nativen Cellulose = 1)			
					für Hydratcellulose		für native Cellulose	
					A_0 (1 0 1)	A_3 (1 0 $\bar{1}$)	$\frac{\lvert A_1\ (1\,0\,1)\rvert}{\lvert A_2\ (1\,0\,\bar{1})\rvert}$	A_4 (0 0 2)
	(Ramiecellulose)				—	—	0·36	1·00
	(Mercerisierte Cellulose) (M)				0·37	1·38	—	1·00
	(Viscoseseide) (V) (Fig. 8)				0·37	1·30	—	1·00
Trocknungsgrad	Behandlungsbedingungen							
	Material	Flüssigkeit	Temp. (° C)	Dauer (Stunden)				
Im Vakuum getrocknet und über P_2O_5 aufbewahrt	(M)	Glykol	240	1	0·15	(0·70)	0·14	1·00
	(V)	Glykol	240	1	0·09	(0·47)	0·25	1·00
Luftgetrocknet	(M) (Fig. 7)	Glykol	240	1	0·15	(0·70)	0·15	1·00
	(V) (Fig. 9)	Glykol	240	1	0·12	(0·52)	0·26	1·00
Angefeuchtet mit Wasser*	(M)	Glykol	250	1	—	—	—	1·00
	(V) (Fig. 10)	Glykol	250	1	0·10	(0·65)	0·31	1·00
Im Vakuum getrocknet und über P_2O_5 aufbewahrt	(M)	Glycerin	250	1	0·13	(0·72)	0·15	1·00
	(V)	Glycerin	250	1	0·11	(0·65)	0·32	1·00
Luftgetrocknet	(M)	Glycerin	250	1	0·12	(0·75)	0·16	1·00
	(V) (Fig. 11)	Glycerin	250	1	0·14	(0·58)	0·37	1·00
Angefeuchtet mit Wasser*	(M)	Glycerin	250	1	0·10	(0·59)	0·12	1·00
	(V) (Fig. 12)	Glycerin	250	1	0·08	(0·71)	0·27	1·00

* Diese Proben wurden erhalten, indem sie zunächst in Wasser eingetaucht, herausgenommen und zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier abgepreßt wurden.

Die in Tabelle 2 angegebenen I_r-Werte der Interferenz A_3 und A_4 auf dem Fuß der Intensitätskurve überschneiden einander, und die gemessene Höhe der maximalen Intensität der Reflexe A_3 wird etwas höher als die wirkliche.

Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 2 ersichtlich ist, wird die Rückverwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose im allgemeinen mit dem Wassergehalt bzw. dem Quellungsgrade der Probe vollständiger, obzwar sie selbst bei den im Vakuum völlig getrockneten Proben noch genügend deutlich bemerkbar ist.

Daß dabei das in der Faser enthaltene Wasser nicht mit dieser Umwandlung in direkter Beziehung steht, sondern die durch das Wasser verursachte Auflockerung des Micellargefüges, also der gequollene Zustand der inneren Struktur der Faser, eine ausschlaggebende Rolle spielt, läßt sich als sehr wahrscheinlich aus den Ergebnissen der folgenden Versuche ableiten.

In Tabelle 3 ist die Beziehung zwischen dem π-Wert einiger Hydratcelluloseproben von verschiedenen Parallelitätsgraden und dem Grade der Umwandlung zusammengestellt, die durch Erhitzungsbehandlung mit Glycerin bei 250° C während 1 Stunde bewirkt wurde. In Fig. 13 und 14 sind einige der erhaltenen Diagramme für die Viscoseseideproben I und II dargestellt.

Tabelle 3.

Material	π-Wert	Behandlungsbedingungen			Relative Intensität (I_r) für Hydratcellulose		für Cellulose	
		Flüssigkeit	Temp. (° C)	Dauer (Std.)	A_0 (1 0 1)	A_3 (1 0 $\bar{1}$)	$\frac{A_1\,(1\,0\,1)}{A_2\,(1\,0\,\bar{1})}$	A_4 (0 0 2)
Mercerisierte Ramie	87·5	Glycerin	250	1	0·12	(0·75)	0·16	1·00
Kupferseide	86·4	Glycerin	250	1	0·12	(0·70)	0·19	1·00
Viscoseseide	85·4	Glycerin	250	1	0·14	(0·58)	0·37	1·00
Viscoseseide I (Fig. 13)	81·0	Glycerin	250	1	0·07	(0·55)	0·41	1·00
Viscoseseide II (Fig. 14)	74·3	Glycerin	250	1	0·08	(0·57)	0·42	1·00

Wie daraus sehr klar ersichtlich ist, nimmt die Intensität der Reflexe A_0 und A_3 bei Hydratcellulose um so stärker ab, dagegen die der Interferenzen A_1 und A_2 bei natürlicher Cellulose um so stärker zu, je kleiner der π-Wert, also der Parallelitätsgrad der behandelten Probe ist.

Lagen Filtrierpapier abgepreßt wurden.

Wenn das der Fall ist, so ist bei einer Probe, deren π-Wert bei weitem niedriger liegt, noch eine weitere, eventuell sogar eine vollständige Umwandlung zu erwarten. Um diese Vermutung experimentell auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir einige Viscoseseideproben, die erhalten wurden, indem sie bei sehr kleinen Spinngeschwindigkeiten, also bei 1 m/min, 3 m/min und bei 5 m/min gesponnen wurden, mit Glykol 1 Stunde lang bei 250° C behandelt.

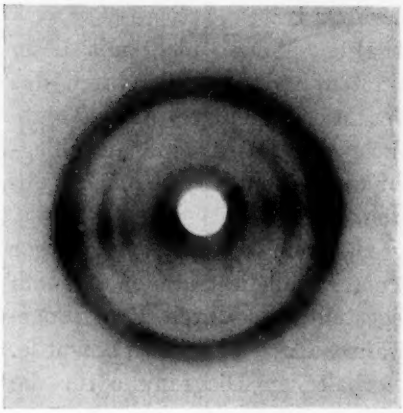


Fig. 13. Viscoseseide I (siehe Tabelle 3).

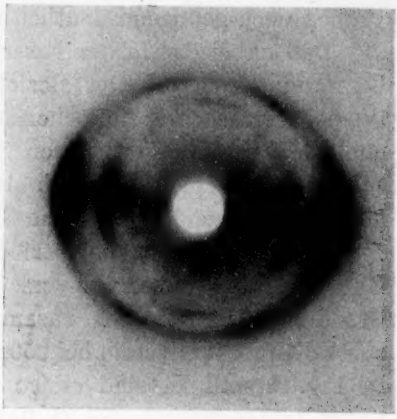


Fig. 14. Viscoseseide II (siehe Tabelle 3).

In Fig. 15a, 16a und 17a sind die Diagramme dieser drei Proben dargestellt. Die daraus durch Messung erhaltenen π-Werte sind die folgenden:

Spinngeschwindigkeit	π-Wert
1 m/min	fast null (Fig. 15a)
3 m/min	41·2 (Fig. 16a)
5 m/min	58·9 (Fig. 17a).

Die Röntgenbilder der behandelten Proben zeigen die Fig. 15b, 16b und 17b. In Fig. 15'a, 15'b, 16'a, 16'b, 17'a und 17'b sind die mit Hilfe eines optischen Keils umgerechneten Intensitätsverteilungskurven wiedergegeben, die längs des Äquators mit dem Mikrophotometer vermessen wurden.

Die in Tabelle 4 angegebenen Zahlen zeigen die relative Höhe der maximalen Intensität der Reflexe, wobei die der Interferenz A_4 zu 1 angenommen wurde.

Berichtigung.

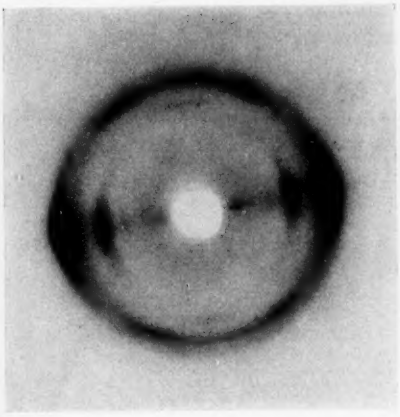


Fig. 13. Viscoseseide I
(siehe Tabelle 3).

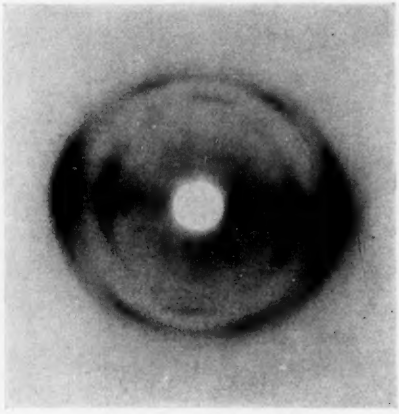


Fig. 14. Viscoseseide II
(siehe Tabelle 3).

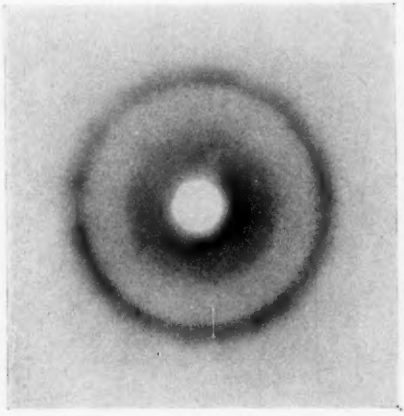


Fig. 15a. Viscoseseide unbehandelt
(Spinngeschwindigkeit = 1 m/min).

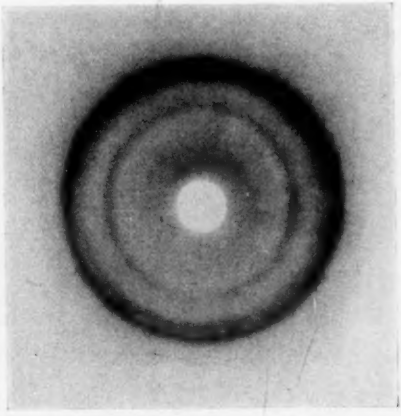


Fig. 15b. Viscoseseide behandelt
(Spinngeschwindigkeit = 1 m/min).

Tabelle 4.

Spinngeschwindigkeit (m/min)	π-Wert	Relative Intensität (I_r) einiger wichtiger Netzebenen (Intensität der Interferenz A_4 der nativen Cellulose = 1)			
		für Hydratcellulose		für native Cellulose	
		A_0 (1 0 1)	A_3 (1 0 $\bar{1}$)	$\begin{cases} A_1 \text{ (1 0 1)} \\ A_2 \text{ (1 0 } \bar{1}\text{)} \end{cases}$	A_4 (0 0 2)
1	Fast Null	0	0·86	0·34	1·00
3	41·2	0	0·72	0·39	1·00
5	58·2	0	0·67	0·38	1·00

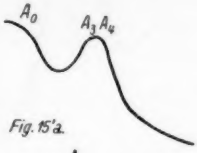


Fig. 15'a.

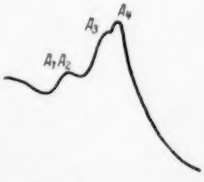


Fig. 15'b.

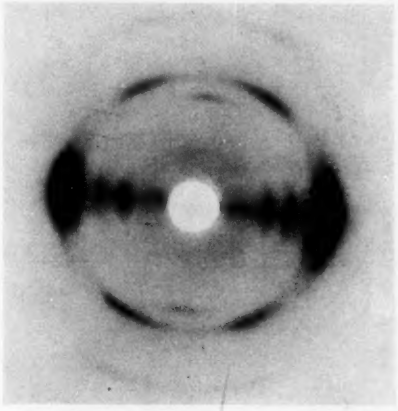


Fig. 15a. Viscoseseide unbehandelt (Spinngeschwindigkeit = 1 m/min).

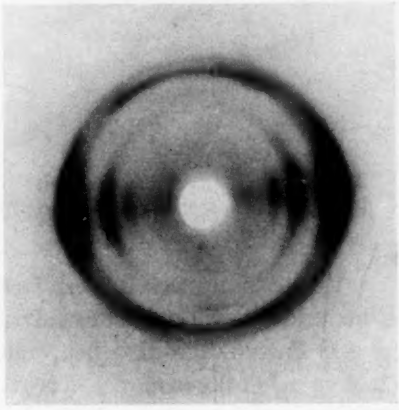


Fig. 15b. Viscoseseide behandelt (Spinngeschwindigkeit = 1 m/min).

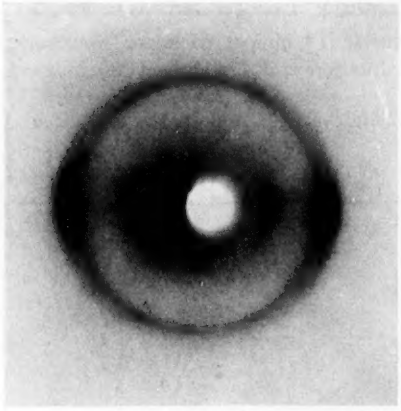


Fig. 16a. Viscoseseide unbehandelt (Spinngeschwindigkeit = 3 m/min).

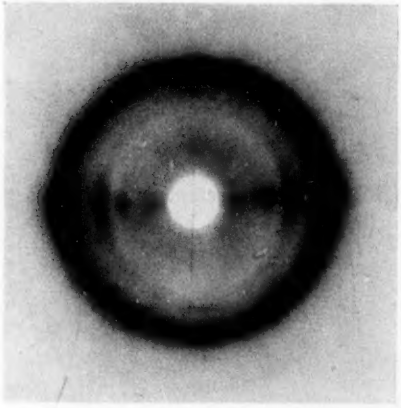


Fig. 16b. Viscoseseide behandelt (Spinngeschwindigkeit = 3 m/min).

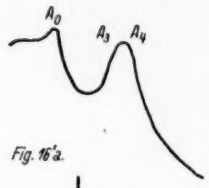


Fig. 16'a.

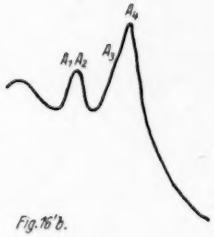


Fig. 16'b.

Wie aus diesen Intensitätskurven ersichtlich ist, ist bei den Kunstseideproben mit sehr niedrigem Parallelitätsgrade der Kristallite in den Fasern, die also bei weitaus kleinerer Spinngeschwindigkeit (1 bis 5 m/min) gesponnen worden sind, der typische Reflex A_0 vollständig verschwunden. Außerdem ist das Verhältnis der Intensität der drei Interferenzen A_1, A_2 und A_4 dem der natürlichen Cellulose

Berichtigung.

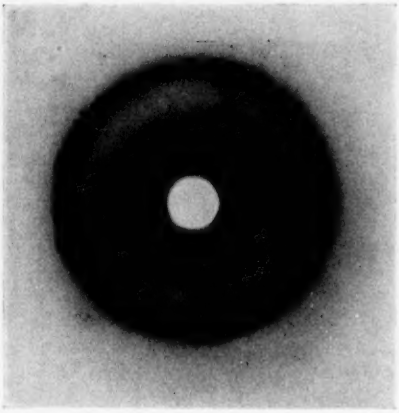


Fig. 16a. Viscoseseide unbehandelt (Spinngeschwindigkeit = 3 m/min).

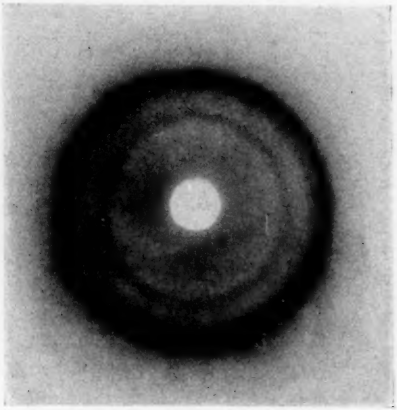


Fig. 16b. Viscoseseide behandelt (Spinngeschwindigkeit = 3 m/min).

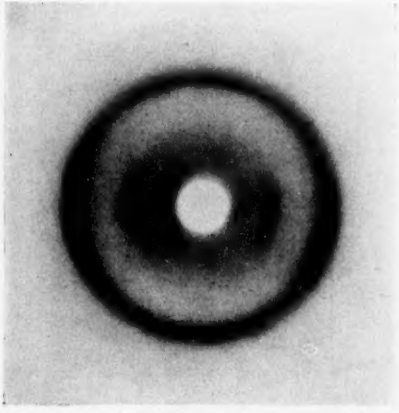


Fig. 17a. Viscoseseide unbehandelt (Spinngeschwindigkeit = 5 m/min).

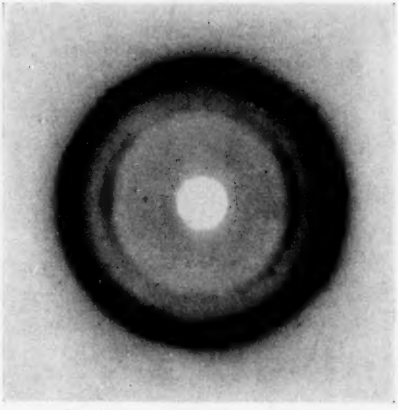
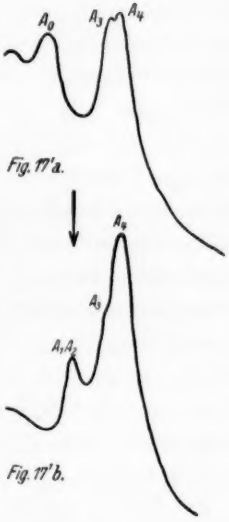


Fig. 17b. Viscoseseide behandelt (Spinngeschwindigkeit = 5 m/min).



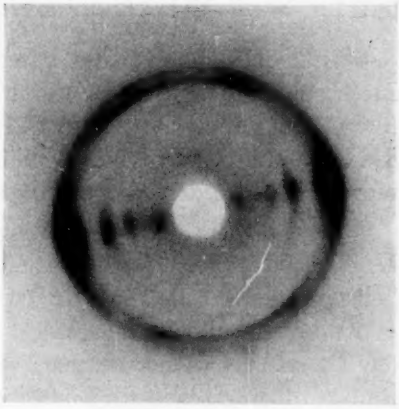


Fig. 17a. Viscoseseide unbehandelt (Spinngeschwindigkeit = 5 m/min).

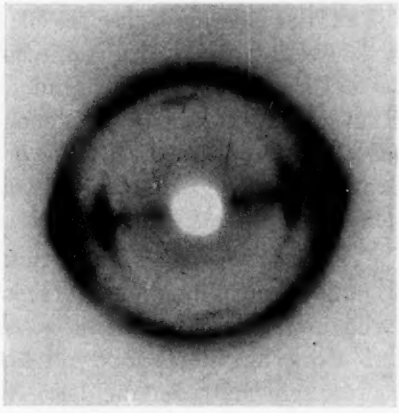


Fig. 17b. Viscoseseide behandelt (Spinngeschwindigkeit = 5 m/min).

genau gleich (siehe Tabelle 4). Daraus geht hervor, daß hier eine vollständige Rückverwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose eingetreten ist.

Wie aus Fig. 15b, 16b und 17b ersichtlich ist, ist dabei auch der Parallelitätsgrad der Kristallite in den Fasern nach der Erhitzungsbehandlung erhöht, was im ersten Teil der Arbeit erwähnt wurde.

Diskussion.

Unsere Versuchsergebnisse haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß zwar die Erhöhung des Parallelitätsgrades der Kristallite in den Fasern mehr oder weniger durch Erhitzung auf höhere Temperatur mit vielen Flüssigkeiten und Gasen bewirkt werden kann, daß aber die Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose meistens nur bei Anwendung von stark polaren Flüssigkeiten vor sich geht.

Zur Betrachtung des Vorganges, der sich abspielen muß, um den Kristalliten in der Faserstruktur eine leichte Umordnung zu ermöglichen, in der Art, daß sich ihr Parallelitätsgrad stark erhöht, muß als sehr wahrscheinlich vorausgesetzt werden, daß die Flüssigkeit, mit der die Fasern behandelt werden, zunächst tief in die intermicellaren Räume hineingesogen wird und die ganze micellare Oberfläche gleichmäßig mit einer Solvathülle bedeckt, so daß das freie Spiel der Micellen gegeneinander — was natürlich die notwendige Grundbedingung für die Möglichkeit einer Umorientierung ist — bei höherer Temperatur erleichtert wird[2]). Zu diesem Zwecke muß die Flüssigkeit durch die auf der Oberfläche der Micellen befindlichen polaren *OH*-Gruppen, welche sonst (in getrocknetem Zustande der Cellulose) unter Zusammenlagerung der Micellen aufeinander wirken, angezogen werden. Eine solche Flüssigkeit muß ebensostark polar sein wie Cellulose mit ihren *OH*-Gruppen. In der Tat erfolgt im allgemeinen eine Erhöhung des Parallelitätsgrades der Kristallite besonders stark bei Anwendung derartiger polarer Flüssigkeiten, wie unsere Ergebnisse zeigen.

Es läßt sich aber auf Grund der Tatsache, daß auch bei Anwendung von unpolaren Flüssigkeiten oder sogar Gasen eine solche Erhöhung — obzwar nicht so stark — bemerkbar ist, vermuten, daß Erhitzung der Probe auf hohe Temperatur auch ein wichtiger Faktor sein muß, der für diese Erhöhung eine große Rolle spielt.

Der eine der Autoren (KANAMARU) hat früher darauf hingewiesen[3]), daß Erhitzung der Cellulose in Abwesenheit von Wasser — also in getrocknetem Zustande der Faser — auf das micellare Gefüge auf direktem Wege verfestigend wirkt, also die Parallelität der Micelle teilweise verbessern kann. Durch Erhitzung auf höhere Temperatur dürften wohl auch die polaren *OH*-Gruppen auf der Micellaroberfläche

[1]) Y. Go u. T. KUBO, J. Cellulose Inst. **12** (1936) 79. [2]) Vgl. K. KANAMARU, Helv. chim. Acta **17** (1934) 1426. [3]) K. KANAMARU, J. Soc. chem. Ind. Japan **35** (1932) 816. K. KANAMARU, Helv. chim. Acta **17** (1934) 1427.

stark aktiviert werden, so daß die Zusammenlagerung der Micelle aufeinander gefördert wird.

Für die Anschauung, daß Erhitzung von Cellulosesubstanzen die Tendenz der Ketten, sich regelmäßig zu orientieren, begünstigt, liefern die röntgenographischen Ergebnisse eine weitere Stütze[1]).

Wenn unpolare Flüssigkeiten oder „permanente" Gase[2]), wie N_2, H_2, oder sogenannte Normalstoffe[3]), wie CO_2, als Medien, in denen die Hydratcellulose erhitzt werden soll, benutzt werden, so könnte vielleicht die Rolle derartiger nichtaktiver Flüssigkeiten oder Gase darin bestehen, daß sie bei der Erhitzung von Hydratcellulose auf ziemlich hohe Temperatur als Schutz gegen ihren oxydativen Abbau wirken.

Es liegt auch die Vermutung sehr nahe, daß in getrocknetem Zustande von Cellulose (oder Hydratcellulose), also in Abwesenheit von Wasser oder, allgemein gesagt, einer polaren Flüssigkeit, die auf Cellulose solvatisierend wirken könnte, die Restvalenzen der *OH*-Gruppen auf der Micellaroberfläche nur teilweise abgesättigt sind, so daß sich die Micellen abbiegen oder schief gegeneinander geneigt stehenbleiben. In diesem Zustande oder bei Anwesenheit einer unpolaren Flüssigkeit, die gegenüber Hydratcellulose keine Affinität zeigt, ist daher eine genügend starke Erhöhung des Parallelitätsgrades der Kristallite durch Erhitzung von Hydratcellulose nicht möglich, selbst wenn sie auf ziemlich hohe Temperatur erhitzt wird.

Wenn aber Hydratcellulose in eine polare Flüssigkeit eingetaucht wird, die auf Hydratcellulose stark solvatisierend wirkt, werden vermutlich die Kristallite von einer Solvathülle gleichmäßig umgeben und haben die Möglichkeit, sich zu neigen und sich parallel zueinander anzuordnen. Wenn man nun in dem Zustande, in dem das freie Spiel der Micellen in der obenerwähnten Weise erleichtert ist, auf ziemlich hohe Temperatur erhitzt, werden vermutlich die Restvalenzen der *OH*-Gruppen so stark aktiviert, daß sie zuletzt einander absättigen und eine regelmäßigere Anordnung der Micelle zur Folge haben.

Wenn dies der Fall ist, müßte Wasser, welches eine typisch stark polare Substanz ist, auf die micellare Orientierung sehr stark einwirken, wenn es als Behandlungsflüssigkeit in der obenerwähnten

[1]) M. Mathieu, The colloid Aspects of Textile Material and Related Topics (A general discussion held by the Trans. Faraday Soc. **1932**, 121). [2]) K. Wohl, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 77; **14** (1931) 36. [3]) K. H. Meyer, Kolloid-Z. **53** (1930) 8.

Weise benutzt wird. In der Tat haben wir beobachtet[1]), daß Wasser auch in gewissem Grade die Tendenz zeigt, die Ketten bzw. Micellen zu orientieren — obzwar sie nicht so deutlich ist —, wenn Hydratcellulose darin auf höhere Temperatur erhitzt wird.

Dabei muß man aber den Umstand berücksichtigen, daß Wasser infolge der Anwesenheit der in ihm oder in der Faser unvermeidlich als Verunreinigungen befindlichen Elektrolyte bei ziemlich hoher Temperatur auf Hydratcellulose abbauend einwirkt, so daß man nicht auf die genügend hohe Temperatur, die zur micellaren Umordnung nötig ist, erhitzen darf. Das wird vielleicht der Grund dafür sein, daß Wasser diesbezüglich einen nicht so deutlichen Effekt zeigt.

Nun wenden wir uns der Interpretation der Umwandlungserscheinung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose zu.

Oben haben wir nach der älteren Theorie der individuellen Micellen die Ergebnisse der Röntgenmessungen diskutiert. Die Ergebnisse der Parallelitätserhöhung kann man im großen und ganzen nach dieser Theorie unter Annahme einer trennenden Wand bei den Kristalliten gut interpretieren, ohne einen großen Fehler zu begehen. Die Versuchsergebnisse in bezug auf die Umwandlung von Hydratcellulose in native Cellulose, also die intramicellare Umänderung, scheinen sich aber noch besser nach der neueren Auffassung der Micellarnatur erklären zu lassen.

An Stelle der älteren Theorie der individuellen Micellen, nach der die Micellen mit trennenden Wänden wie die Ziegel einer Mauer nebeneinander liegen, ist in letzter Zeit immer mehr die Theorie der durchgehenden Hauptvalenzketten getreten. Es wurde wiederholt, vor allem von Frey[2]), Astbury[3]), Gerngross und Herrmann[4]), Guth und Rogowin[5]), Kratky und Mark[6]) die Ansicht geäußert, daß eine bestimmte Hauptvalenzkette nicht auf einen einzigen kristallisierten Bereich der röntgenographisch festgestellten Größe beschränkt ist, sondern sich durch mehrere solche Bereiche hindurch erstrecken kann. Nach dieser Theorie ist die Aneinanderlagerung benachbarter Ketten zwar gittermäßig bedingt, aber es kommt ab und

[1]) Darüber haben wir bei der Versammlung der Soc. of chem. Ind. Japan im April 1937 vorgetragen. [2]) A. Frey-Wyssling, Protoplasma **25** (1936) 261. [3]) W. T. Astbury, Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 193. [4]) O. Gerngross, K. Herrmann und W. Abitz, Z. physik. Chem. (B) **10** (1930) 371. Kolloid-Z. **60** (1932) 276. [5]) E. Guth und S. Rogowin, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145** (1936) 531. [6]) O. Kratky und H. Mark, Z. physik. Chem. **36** (1937) 129.

zu vor, daß eine Kette von der benachbarten einen zu großen Abstand hat oder sich nicht genau parallel zu ihr lagert, so daß die Struktur als Ganzes statistisch verteilte Hohlräume zeigt; die obengenannten gittermäßig geordneten Bereiche entsprechen den Micellen und die Hohlräume den intermicellaren Räumen der älteren Theorie.

Da nach dieser Theorie keine allseits begrenzten Individuen vorliegen, sondern die sie aufbauenden Hauptvalenzketten sich über die gittermäßig geordneten Bereiche hinaus erstrecken, ist keine scharfe Grenze zwischen den Micellen und den intermicellaren Räumen anzunehmen; folglich ist zwischen der intermicellaren und der intramicellaren Quellung kein scharfer Unterschied zu machen.

Eine polare Flüssigkeit muß also nicht nur die Hauptvalenzketten der nichtparallelen Kettenteile, sondern auch wenigstens teilweise die der gittermäßig geordneten Bereiche solvatisieren. Durch Eintauchen von Hydratcellulose in eine polare Flüssigkeit und nachherige Erhitzung des Systems auf höhere Temperatur wird vermutlich in der oben betrachteten Weise der Anlaß zur regelmäßigeren Anordnung der in den nichtparallelen Anteilen liegenden Hauptvalenzketten gegeben, so daß der Parallelitätsgrad der orientierten Bereiche, der „Micellen" auch kräftig erhöht wird; da außerdem anzunehmen ist, daß auch die Hauptvalenzketten der kristallisierten Bereiche selbst mehr oder weniger mit einer Solvathülle bedeckt sind, so daß ihre freie thermische Bewegung bis zu einem gewissen Grade erleichtert wird, so zeigen vermutlich diese Ketten, wenn man Hydratcellulose in diesem Zustande auf hohe Temperatur erhitzt, die Tendenz, eine bei höherer Temperatur noch stabilere Anordnung, also die native Anordnung von Cellulose anzunehmen.

Auf diese Weise könnte man vielleicht eine Erklärung dafür liefern, daß, wenn der Parallelitätsgrad der Micellen in Hydratcellulosefasern durch Erhitzungsbehandlung auf hohe Temperatur mit polaren Flüssigkeiten erhöht wird, daß dann auch die Anordnung von Hydratcellulose in die der natürlichen Cellulose bis zu einem gewissen Grade umgewandelt wird. Für die obengenannte Auffassung spricht auch die Tatsache, daß häufig nur der Orientierungsgrad der Micellen bzw. Hauptvalenzketten erhöht wird, ohne von einer Umwandlung der Hydratcellulose in natürliche Cellulose begleitet zu werden, während umgekehrt diese Umwandlung niemals beobachtet wird ohne gleichzeitiges Auftreten einer Erhöhung des Parallelitätsgrades (des π-Wertes) der Kristallite.

Auch die bei der vorliegenden Arbeit gefundene Tatsache, daß die micellare Parallelitätserhöhung um so stärker von einer intramicellaren Umordnung begleitet wird, je niedriger der micellare Parallelitätsgrad in einer Hydratcelluloseprobe ist oder je stärker diese gequollen ist, ist ebenfalls an Hand der oben angeführten Überlegungen gut erklärbar, wenn die plausible Annahme zugrunde gelegt wird, daß in der Faserstruktur einer solchen Probe (z. B. der Viscoseseidenfasern) die gittermäßig geordneten Anteile nur auf einen kleinen Bereich beschränkt sind und die statistisch verteilten Hohlräume, die aus nicht genau parallel zueinander liegenden Hauptvalenzketten bestehen, sich überall befinden, so daß die Eintauchflüssigkeit noch tiefer und gleichmäßiger die innere Struktur durchdringt.

Die Röntgenaufnahmen wurden in dem Institut für Faserforschung der Kaiserlichen Universität Osaka angefertigt, für die Erlaubnis hierzu und für die wertvollen Ratschläge sind wir dem Institutsdirektor Dr. Y. Go zu großem Dank verpflichtet.

Ebenfalls sprechen wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. T. Tomonari, der uns die Kunstseidenproben in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, unseren Dank aus.

Über Polystyrolgläser verschiedener Kettenlänge.

Von

Ernst Jenckel und **Kurt Ueberreiter.**

(Mit 23 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 7. 38.)

Als Beispiel eines thermoplastischen Kunststoffes wurden Polystyrole verschiedenster Kettenlänge hergestellt und in bezug auf die Änderung des Volumens und der Viscosität mit der Temperatur untersucht. Dabei ergab sich, daß alle Polystyrole als Gläser aufzufassen sind, wenn man das Glas als eine eingefrorene Flüssigkeit auffaßt. Dagegen ist weder die Sprödigkeit der niedermolekularen Gläser noch die Elastizität der hochmolekularen als Kennzeichen eines Glases zu betrachten. Über die Untersuchungsergebnisse im einzelnen berichtet die folgende Einleitung.

Bei der Polymerisation von Styrol entstehen Stoffe, die in ihrem Verhalten den Gläsern ähneln. Erweichen ohne Auftreten einer neuen Phase, die anomale Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten im Einfriergebiet (Transformationsintervall) und das Fehlen von Kristallröntgeninterferenzen sind einige ihrer mit den Gläsern gemeinsamen Eigenschaften. TAMMANN[1]) bezeichnet das Polystyrol und ähnliche Hochpolymere als sogenannte abnorme Gläser, da die Temperatur des Knicks auf den Druck-Temperaturkurven nicht mit der beginnenden Sprödigkeit übereinstimmt. Weil die Abnormität durch den Polymerisationsgrad bedingt schien, wurden Polystyrole verschiedenster Kettenlänge auf ihr glasartiges Verhalten untersucht. Es ergab sich folgendes:

1. Alle Polystyrole, auch die höchstmolekularen, zeigen einen recht deutlichen Knick auf der Volumenkurve. Sie verhalten sich in dieser Hinsicht wie normale Gläser, z. B. Silicatgläser oder Kolophonium. Mit zunehmender Kettenlänge frieren sie bei höheren Temperaturen ein. Der Logarithmus des Fließvermögens beim Einfrierpunkt beträgt beim Niedermolekularen (Molekulargewicht 6100) $\log F = -3{\cdot}2$, was der Erfahrung an anderen Gläsern entspricht, steigt jedoch bis zum Molekulargewicht 40000 auf $\log F = -1{\cdot}5$ an, um dann konstant zu bleiben.

[1]) TAMMANN und PAPE, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931) 113.

2. Eine Mischung von zwei Polystyrolen verschiedener Kettenlänge friert in dem größeren Bereich von 40° ein, als jede der Komponenten mit einem Einfriergebiet von 15°. Das Fließvermögen der Mischung und sein Anstieg mit der Temperatur liegt in der Mitte zwischen dem der Komponenten.

3. Sehr kleine Moleküle, z. B. Paraffinölmoleküle, zwischen langkettigen setzen deren Einfriertemperatur herab. Die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten ober- und unterhalb des Einfriergebietes wird mit steigendem Gehalt an kleinen Molekülen geringer. Die Kurven des Fließvermögens werden parallel zu tieferen Temperaturen verschoben.

4. Bei der elastischen Verformung ergeben sich Analogien zur Volumenänderung bei verschiedenen Temperaturen. Die elastische Dehnung nimmt mit der Temperatur nur wenig zu, während die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung, ebenso wie das Fließvermögen, sehr stark, etwa exponentiell zunimmt.

Glas, eine eingefrorene Flüssigkeit.

Wird eine Schmelze abgekühlt, so wird sie immer zähflüssiger, um schließlich zu erstarren, ohne daß eine neue Phase dabei auftritt. Nimmt man den Gang des Volumens mit der Temperatur auf, so beobachtet man auf der Volumenkurve ein Übergangsgebiet, den Einfrierbereich, oberhalb und unterhalb dessen sich das Volumen linear, aber mit größerem bzw. kleinerem Ausdehnungskoeffizienten ändert. Die Volumenänderung eines Glases bei der Abkühlung setzt sich, wie am Selen und Kolophonium gezeigt werden konnte, aus zwei Anteilen zusammen, von denen der eine immer momentan verläuft, während der andere, die Volumennachwirkung, nur bei hohen Temperaturen schnell, bei tiefen aber immer langsamer verläuft. Unterhalb der Einfriertemperatur ist die Volumennachwirkung unmerklich langsam.

Nach Smekal[1]) ist wegen des nichtlinearen Charakters der Kohäsionskräfte eine Volumenverringerung mit geometrisch ähnlich bleibender Molekularanordnung nicht möglich. Man darf wohl annehmen, daß die momentane Volumenänderung einer geometrisch ähnlichen Molekularanordnung entspricht, die Moleküle oder Atome ändern also ihr Eigenvolumen, ohne ihre Lage gegeneinander zu ver-

[1]) A. Smekal, Erg. exakt. Naturwiss. **15** (1936) 174.

schieben. Dagegen wird die mit der Zeit ablaufende Volumennachwirkung durch die gegenseitige Verschiebung der Moleküle oder Atome in ihre Endlagen in geometrisch nicht mehr ähnlicher Anordnung zustande kommen.

Volumen und Fließvermögen verschiedener Polystyrole.

Bei Temperaturen zwischen 170° und 60° kann man die vollständige Polymerisation des Styrols nicht mehr abwarten. Man erhält daher durch Monomeres gequollene Präparate, welche nach einiger Zeit durch Verdampfung des Monomeren eintrocknen. Untersucht man diese gequollenen Polystyrole, so polymerisieren sie von etwa 130° an unter Volumenabnahme weiter, so daß genaue Messungen unmöglich sind. Aber auch die bei höheren Temperaturen durchpolymerisierten Proben enthalten verschiedene Kettenlängen nebeneinander[1]). Durch Umfällen lassen sich die niedermolekularen Anteile und das Monomere entfernen. Daher wurde zur Untersuchung der Abhängigkeit der Glaseigenschaften von der Kettenlänge einmal umgefälltes Material verwendet. Der Einfluß des Umfällens wurde gesondert untersucht. Schließlich wurde auch die Wirkung des Mischens zweier Polystyrole verschiedener Kettenlänge bestimmt.

A. Einfluß der Kettenlänge.

1. Volumen.

Will man die Einfriertemperatur verschiedener Stoffe vergleichen, so ist es nötig, stets mit der gleichen Geschwindigkeit einzufrieren oder aber überhaupt Geschwindigkeiten der Volumeneinstellung bei verschiedenen Temperaturen zu messen[2]). Der erstere Weg wurde als der weniger zeitraubende gewählt. Es wurden Abkühlungskurven aufgenommen, um von einem bei hoher Temperatur sich schnell einstellenden und damit definierten Volumen auszugehen. Die Substanz wurde jeweils um ungefähr 5° abgekühlt und die neue Temperatur 15 Minuten konstant gehalten.

Es könnte der Gedanke naheliegen, daß eine prinzipielle Änderung der glasartigen Eigenschaften zu beobachten wäre, wenn man von niedrigmolekularen zu bedeutend höhermolekularen Polystyrolen überginge. Es wurden daher Polystyrole verschiedener Kettenlänge vom Molekulargewicht 6000 bis 500000 untersucht, um so den all-

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27 bis 45. [2]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806.

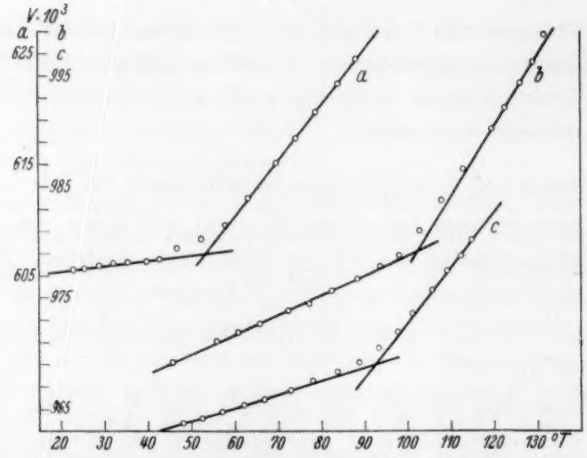


Fig. 1. Änderung des spezifischen Volumens des Polystyrols mit der Temperatur. *a* Mol.-Gew. 6100. *b* Mol.-Gew. 58700. *c* Mol.-Gew. 33000.

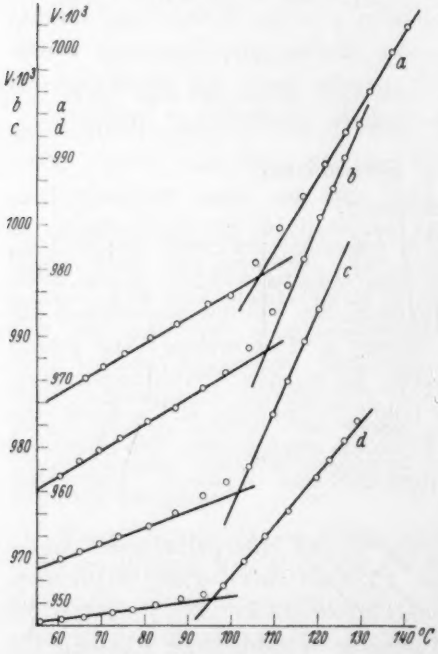


Fig. 2. Änderung des spezifischen Volumens des Polystyrols mit der Temperatur. *a* Mol.-Gew. 484000. *b* Mol.-Gew. 255000. *c* Mol.-Gew. 190000. *d* Mol.-Gew. 63000.

mählichen Übergang zu den höchstmolekularen Stoffen zu bekommen. In Fig. 1 und 2 sind die Volumenkurven einiger Polystyrole verschiedenen Molekulargewichtes eingezeichnet. Ein Vergleich der Volumenkurven zeigt, daß das Einfriergebiet bei sämtlichen Gliedern der Reihe gleich stark ausgeprägt ist, bei allen ist ein deutlicher Knick auf der Kurve vorhanden.

Jedoch verschiebt sich der Einfrierpunkt mit dem Molekulargewicht, wie folgende Zusammenstellung (Tabelle 1) zeigt: er steigt mit dem Molekulargewicht von 6000 bis etwa 100000 von 50° auf 95° an, um sich dann nur noch um etwa 5° bis zum Molekulargewicht 500000 zu erhöhen.

Tabelle 1. Einfriertemperatur und Fließvermögen einiger Polystyrole.

Mol.-Gewicht . . .	6099	33000	58700	63000	190000	255000	484000
Einfriertemperatur	53·5°	92·5°	103°	95·25°	102°	108·5°	105·75°
$\log F$	−3·2	−1·4	−0·4	−1·6	−1·5		

Hoch- und niedermolekulare Polystyrole frieren also in der gleichen für die Gläser kennzeichnenden Weise ein. Bei Molekülen mit sehr großer Kettenlänge spielt ein kleiner Zuwachs an der Länge des Gesamtmoleküls keine große Rolle mehr.

2. Fließvermögen.

Die Messung des Fließvermögens stieß auf große Schwierigkeiten. Wohl war nach dem früher angegebenem Verfahren[1]) bei niedermolekularen Stoffen eine Messung möglich. Die mit zunehmender Kettenlänge außerordentlich stark anwachsenden elastischen Eigenschaften erschweren aber die Messung sehr. Besonders beim Übergang vom Polystyrol vom Molekulargewicht 63000 auf 190000 wächst die Elastizität so stark an, daß eine genaue Messung des Fließvermögens mit der verwendeten Apparatur vorerst nicht möglich war. Die bis zu diesem Molekulargewicht erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 3 zusammengestellt, und zwar ist der Logarithmus des Fließvermögens[2]) $\log F$ gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Bei allen Messungen wurde auf die Einstellung des Gleichgewichtswertes nach hinreichend langer Zeit geachtet; nur diese Werte sind in den Figuren eingezeichnet.

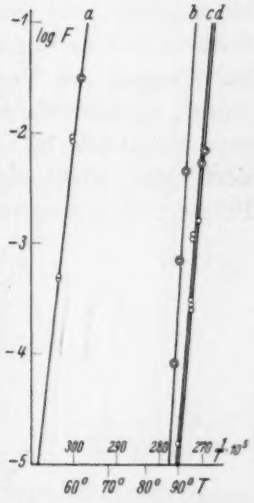


Fig. 3. Fließvermögen verschieden langer Polystyrole.
a 6099. *b* 33000.
c 63000. *d* 58700.

Die Einfriertemperatur niedrigmolekularer Stoffe bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 4 Grad/min liegt, wie ein größeres Erfahrungsmaterial gezeigt hat, bei einem Logarithmus des Fließvermögens von etwa $\log F = -2{\cdot}8$ entsprechend einer Viscosität von $3{\cdot}70 \cdot 10^{12}$ abs. Einheiten[3]). Bei einem nur wenig kleinerem Fließvermögen ($\log F = -3{\cdot}2$) — entsprechend der geringeren Abkühlungsgeschwindigkeit — friert auch das niedrigmolekulare Poly-

[1]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806. [2]) Die Viscosität η in absoluten Einheiten beträgt $\eta = 1/F \cdot 0{\cdot}589 \cdot 10^{10}$. [3]) E. J. und A. Schwittmann, Glastechn. Ber. **16** (1938) 163.

styrol vom Molekulargewicht 6000 ein, dagegen frieren die hochmolekularen Polystyrole trotz einer gewissen Streuung in den Meßwerten bei $\log F = -1{\cdot}5$ ein, entsprechend der Viscosität $\eta = 1{\cdot}86 \cdot 10^{11}$ abs. Einheiten, wie obige Tabelle zeigt. Es scheint bislang kein Beispiel dieser Art beschrieben zu sein. Eine früher[1]) ausgesprochene Vermutung wird damit bestätigt.

B. Einfluß der Entfernung niedrigstmolekularer Anteile durch Umfällen.

Entfernt man durch Umfällen die niedrigmolekularen Anteile eines Polymerisates, so ändert sich das Molekulargewicht nach STAUDINGER nicht wesentlich, denn die Viscosität der Lösung wird durch die maximal enthaltenen, langen Moleküle bestimmt. Beim Umfällen gehen nun notwendig niedrigstmolekulare Anteile verlustig, dadurch daß sie in Lösung bleiben. Es war daher notwendig, einmal die Wirkung des Umfällens auf die Eigenschaften des festen Polystyrols genauer zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Styrolpräparate bei 250° und 210° während 48 Stunden polymerisiert. Man erhält vollständig durchpolymerisierte, nicht gequollene Polystyrole, die daher nichtgefällt untersucht werden können.

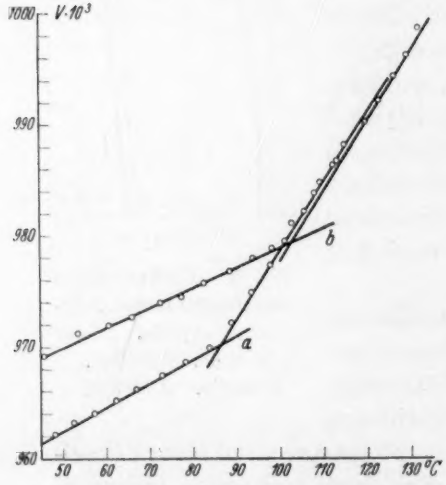


Fig. 4. Wirkung des Umfällens. Spezifisches Volumen.
a nichtgefällt 54500.
b umgefällt 58700.

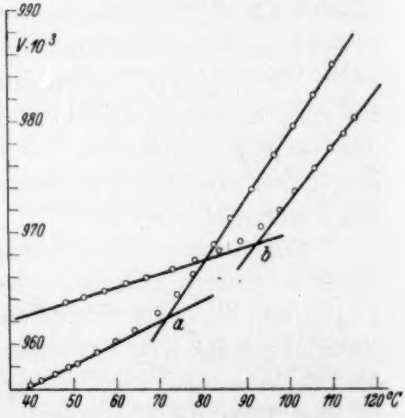


Fig. 5. Wirkung des Umfällens. Spezifisches Volumen.
a nichtgefällt 34600.
b umgefällt 33000.

[1]) E. JENCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806.

1. Volumen.

Fig. 4 und 5 zeigen die Volumenkurven der gefällten und nichtgefällten Polystyrole. Die Einfrierpunkte beider Präparate werden beträchtlich, um etwa 20°, zu höheren Temperaturen verschoben, um so erstaunlicher, da beiden Stoffen Monomeres fehlte. Im übrigen ist an den Kurven wenig geändert. Die niedrigstmolekularen Glieder, welche beim Umfällen verloren gingen, wirkten als sogenannte Weichmacher, d. h. sie gestatten eine leichtere Verschiebbarkeit der großen Moleküle, auf diese Weise den Einfrierpunkt herabsetzend.

2. Fließvermögen.

Den Vergleich des Fließvermögens am gefällten und nichtgefällten Material bringt Fig. 6. Der Gehalt an Niedermolekularen bewirkt eine Verschiebung der Kurven um etwa 20° zu tieferen Temperaturen. Vergleicht man das Fließvermögen entsprechender Präparate bei der Einfriertemperatur — auf Tabelle 2 verzeichnet —, so findet man folgendes: Polystyrole, die nicht umgefällt sind, d. h. noch ihre niedrigsten Kettenglieder enthalten, frieren erst bei einem um 2 Zehnerpotenzen kleinerem Fließvermögen ein als die durch Umfällen hergestellten.

Tabelle 2.

Fließvermögen bei der Einfriertemperatur.

Nicht gefällt	Umgefällt
Mol.-Gewicht = 34000	Mol.-Gewicht = 33000
$\log F \ldots\ldots = -3{\cdot}3$	$\log F \ldots\ldots = -3{\cdot}3$
Mol.-Gewicht = 54560	Mol.-Gewicht = 58700
$\log F \ldots\ldots = -2$	$\log F \ldots\ldots = -0{\cdot}4$

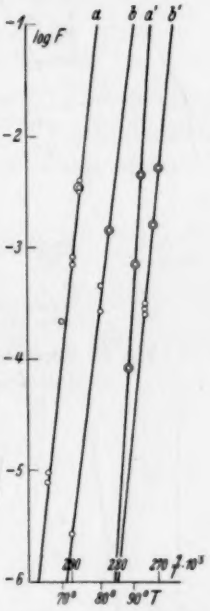


Fig. 6. Fließvermögen nicht- und umgefällter Polystyrole.
a nichtgefällt 34600.
a' umgefällt 33000.
b nichtgefällt 54500.
b' umgefällt 58700.

Der Zusatz von niedermolekularem Polystyrol äußert sich also nicht nur in einer Verschiebung der Kurven des Fließvermögens zu tieferen Temperaturen, auch das Einfrieren erfolgt bei einem kleineren Fließvermögen[1]).

[1]) Ganz ähnlich wirkt der Zusatz des niedermolekularen Paraffinöls, worüber S. 372 berichtet wird.

C. Mischung zweier Polystyrole vom Molekulargewicht 6100 und 58700.

Nachdem der Einfluß der Beimengung von Molekülen kleinerer Größenordnung erkannt war, schien es zweckmäßig, einmal Stoffe höheren Molekulargewichtes zuzusetzen. Es wurden zwei einmal umgefällte Polystyrole vom Molekulargewicht 6100 und 58700[1]) im Verhältnis 1 : 1 als Pulver innig gemischt und dann unter Druck zu Fäden gepreßt.

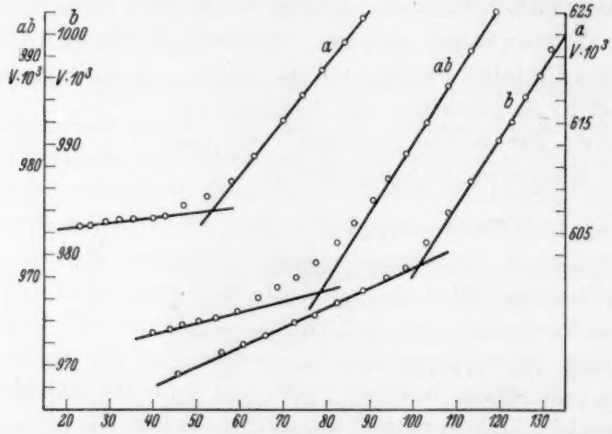


Fig. 7. Spezifisches Volumen zweier Polystyrole und ihrer Mischung. *a* Mol.-Gew. 6100. *b* Mol.-Gew. 58700. *ab* Mischung 1 : 1.

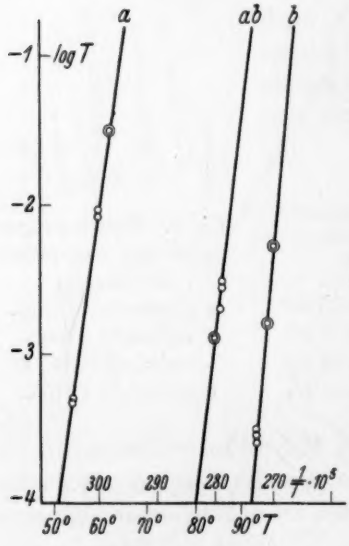


Fig. 8. Fließvermögen zweier Polystyrole und ihrer Mischung. *a* 6100. *b* 58700. *ab* Mischung 1 : 1.

Auf Fig. 7 sind die Volumenkurven der reinen Komponenten und ihrer Mischung aufgetragen. Das Einfriergebiet der Mischung erstreckt sich trotz gleicher Abkühlungszeiten über ein viel weiteres Temperaturintervall als bei den Komponenten. Offenbar beruht dieser Vorgang auf einer gewissen Überlagerung der Einfriererscheinungen. Durch Mischen vieler verschieden langer Polystyrole wird

[1]) Es gelang nicht, homogene Mischungen mit einem höhermolekularen Polystyrol herzustellen.

wahrscheinlich ein außerordentlich in die Länge gezogenes Einfriergebiet auftreten, so daß ein Knick auf der Volumenkurve nicht mehr beobachtet werden kann.

Fig. 8 zeigt die Kurve des Fließvermögens beim niedermolekularen Partner, die der Mischung und des Hochmolekularen. Die Kurve der Mischung zeigt sowohl im Fließvermögen als auch in seinem Anstieg mit der Temperatur ungefähr eine Mittelung aus den Werten der Komponenten.

D. Zusatz von Schwefel bei der Polymerisation.

In der Hoffnung, den Temperaturverlauf des Fließvermögens einmal von dem der bisher untersuchten Polystyrole grundlegend verschieden zu gestalten, wurde Schwefel bei der Polymerisation

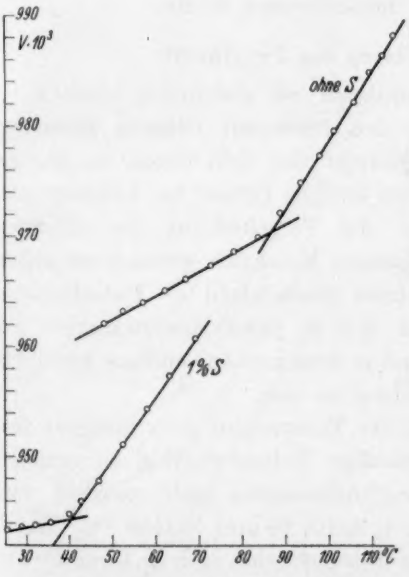


Fig. 9. Polystyrol mit 1% Schwefel. Spezifisches Volumen.

Fig. 10. Polystyrol mit 1% Schwefel. Fließvermögen.

zugesetzt, dessen Neigung zur Brückenbildung eine Wirkung in der geschilderten Weise versprach. Fig. 9 zeigt die in der üblichen Weise aufgenommenen Volumenkurven eines Polystyrols mit 1% Schwefel zusammen mit der Kurve der schwefelfreien bei gleicher Temperatur

von 210° angesetzten Vergleichsprobe. Man erkennt die starke Verschiebung des Einfrierpunktes um etwa 46°. Mißt man das Molekulargewicht des schwefelhaltigen Polystyrols nach STAUDINGER ungeachtet des Schwefelgehaltes, so ergibt sich ein Molekulargewicht von nur 13000 gegen 55000 bei der Vergleichsprobe. Der Schwefel hinderte also erstens die Ausbildung längerer Ketten, rein äußerlich an der außerordentlichen Sprödigkeit des Stoffes bei Zimmertemperatur erkennbar. Zweitens entstanden stark riechende, wahrscheinlich schwefelhaltige Verbindungen, die als Weichmacher wirkten. Die kürzeren Polystyrolketten und der Gehalt an Weichmachern erklären die starke Herabsetzung der Einfriertemperatur. Dasselbe Bild zeigt auch das Fließvermögen auf Fig. 10.

Proben mit 3% und höherem Schwefelgehalt polymerisierten trotz einwöchiger Dauer der Polymerisation nicht aus, es entstanden sehr stark riechende zähflüssige, dunkelbraune Stoffe.

Der Einfluß des Zusatzes von Paraffinöl[1]).

Aus den vorliegenden Ergebnissen ist ersichtlich, daß Polystyrol jeglicher Kettenlänge zu den normalen Gläsern gerechnet werden kann. Je nach der Kettenlänge oder dem Gehalt an kleinen Molekülen friert Polystyrol wie die übrigen Gläser bei höheren oder tieferen Temperaturen ein. Um die Verschiebung der Einfriertemperatur beim Gehalt an sehr kleinen Molekülen genauer zu untersuchen, wurde ein niedermolekularer Bestandteil — Paraffinöl — zugesetzt. Das Paraffinöl mischt sich in jeder Konzentration mit Styrol, ist chemisch nicht aktiv und in dem zur Anwendung kommenden Meßbereich flüssig, ohne flüchtig zu sein.

Alle Proben wurden bei gleicher Temperatur polymerisiert und zwar 3 Tage bei 205°, um vollständige Polymerisation zu erzielen, da ein Umfällen infolge des Paraffinölzusatzes nicht möglich war. Der Gehalt an Paraffinöl[2]) betrug 1, 3, 10, 20 und 50 Gew.-%. Sämtliche Proben mit Paraffinölzusatz unterschieden sich in ihrer Festigkeit und Elastizität bei Zimmertemperatur äußerlich nicht voneinander; sie mußten mit dem Meißel zerschlagen werden. Bis zu 10% Zusatz waren die Proben klar durchsichtig, bei 20 und 50% Öl trat eine milchige Trübung auf, die beim Erwärmen verschwand, um beim Erkalten wieder aufzutreten. Ein Präparat mit nur 1% Hartparaffingehalt war bei Zimmertemperatur ebenfalls trübe, zum Unterschied von

[1]) D.R.P. a. [2]) Ph.G.B. 2 $d = O \cdot 860/865$.

dem durchsichtigen Produkt mit gleichem Gehalt an Paraffinöl. Man könnte den Verdacht hegen, daß bei der geringer werdenden Konzentration an Styrol niedermolekulare Produkte entstanden seien. Dieser Verdacht ist jedoch nicht gerechtfertigt. Polystyrole bis zum Molekulargewicht 13000[1]) sind sehr spröde und leicht zu pulvern, ihre Fäden sind äußerst zerbrechlich, was für die Paraffinölproben offensichtlich nicht zutrifft. Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung wurden wegen des Ölgehaltes nicht vorgenommen.

Das Material wurde wiederum in der Hitze zu Fäden gepreßt, was bis zu einem Gehalt von 20% Paraffinöl möglich war, und die Messungen des Volumens und Fließvermögens an diesen Fäden vorgenommen. Polystyrol mit 50% Öl läßt sich nicht mehr zu Fäden pressen; daher wurde das Fließvermögen überhaupt nicht und das Volumen an dem ungepreßten Stoff untersucht.

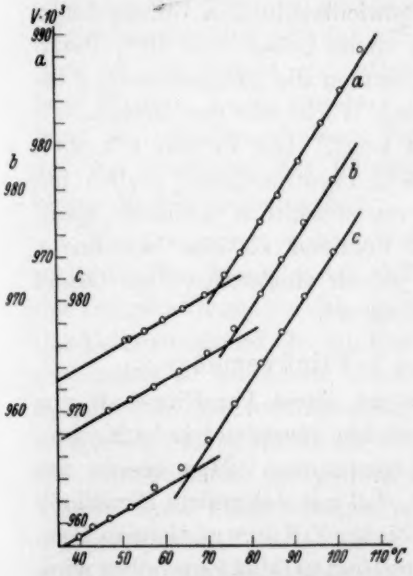


Fig. 11. Zusatz von Paraffinöl zu Polystyrol. Spezifisches Volumen. *a* 1% hart. *b* 1%. *c* 3% Paraffinöl.

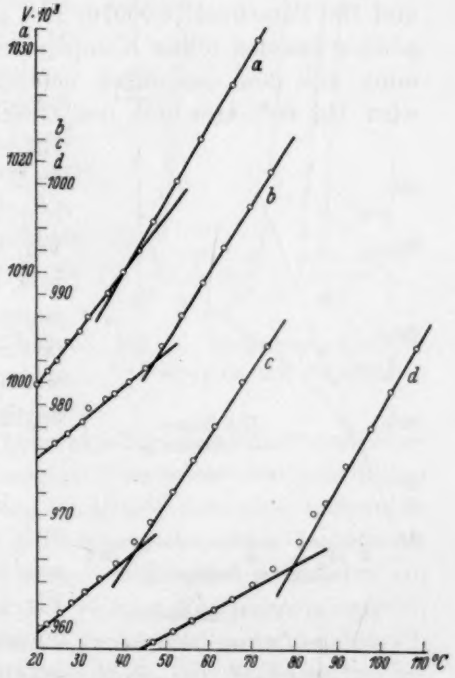


Fig. 12. Zusatz von Paraffinöl zu Polystyrol. Spezifisches Volumen. *a* 50%. *b* 20%. *c* 10%. *d* rein.

[1]) Erhalten durch Polymerisation mit Floridaerde.

1. Volumen.

Die Ergebnisse der volumetrischen Messungen zeigen die Fig. 11 und 12. Man beobachtet deutlich mit steigendem Paraffinölgehalt:

1. eine Verschiebung des Einfrierpunktes zu niedrigeren Temperaturen (Fig. 13),

2. eine Abnahme der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten α oberhalb und unterhalb der Einfriertemperatur; die Volumengeraden schneiden sich also unter einem immer spitzeren Winkel, oberhalb des Einfriergebietes bleiben sie jedoch parallel, wohl da α für Polystyrol (0·0007) und für Paraffinöl (0·00076) fast gleich ist. Im folgenden sind die additiv aus den reinen Komponenten berechneten spezifischen Volumina mit den tatsächlich gefundenen verglichen. Der Vergleich wird bei 80°, also mit den Gleichgewichtsvolumina durchgeführt.

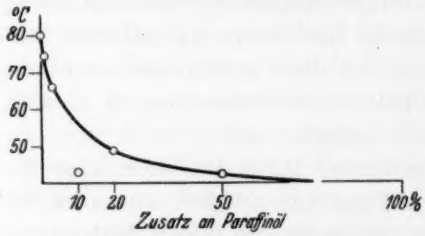


Fig. 13. Verschiebung der Einfriertemperatur mit steigendem Paraffinölgehalt.

Bis zu einem Gehalt von 10% Paraffinöl stimmen die gemessenen und berechneten Werte sehr gut überein, wie Fig. 14 zeigt. Die Proben mit 20% und 50% Paraffinölgehalt haben dagegen ein wesentlich kleineres spezifisches Volumen als das berechnete, wofür jedoch einstweilen kein Grund angegeben sei.

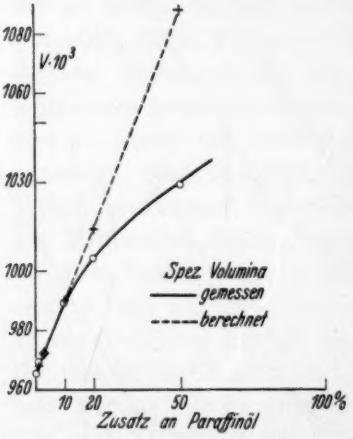


Fig. 14. Paraffinölzusatz und spezifisches Volumen.

2. Fließvermögen.

Bis zu einem Paraffingehalt von 20% wurden viscosimetrische Messungen vorgenommen. Man ersieht aus Fig. 15, daß mit steigendem Paraffinölgehalt die log F-Kurve zu tieferen Temperaturen fast parallel verschoben wird, das bedeutet einen gleichbleibenden Temperaturkoeffizienten. Das Fließvermögen bei der Einfriertemperatur sinkt schon bei geringem Zusatz von Paraffinöl sehr stark. Das weitere Absinken erfolgt weniger schnell, etwa auf den Wert des niedermolekularen Polystyrols

($M = 6100$). Auf die entsprechenden Beobachtungen beim Vergleich umgefällter und nichtgefällter Präparate sei hingewiesen (S. 367).

3. Hartparaffin.

Eine Probe wurde mit Hartparaffin angesetzt. Die Kurven des Volumens und Fließvermögens sind mit denjenigen der Probe des gleichen Gehaltes an Paraffinöl fast identisch (Fig. 11 und 15). Man sieht deutlich, daß die bedeutend erscheinende Erhöhung der Molekülgröße des Niedermolekularen relativ zu dem sehr hochmolekularen Polystyrol vollkommen verschwindet.

4. Deutung.

Einen Hinweis zur Deutung gibt folgende Beobachtung: Versucht man bei 80° das Polystyrol mit 50% Paraffinöl zu Fäden zu pressen, so fällt es schwammig zusammen und gibt das reine Paraffinöl ab, es besteht also offenbar aus zwei Phasen. Es sei gestattet, die Wirkung des niedermolekularen Paraffinöls auf das Einfrieren des Polystyrols an einem Modell klarzumachen:

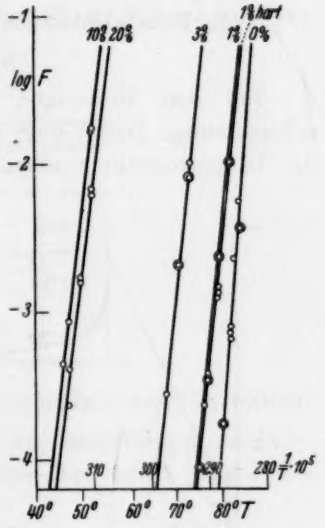


Fig. 15. Fließvermögen einiger Polystyrole mit Paraffinöl.

Ein Gemenge von langen Stäbchen stelle das Polystyrolglas dar. Mit sinkender Temperatur nähern sich die Stäbchen, das Volumen nimmt ab. Im Einfrierbereich beginnen sich die Stäbchen gegenseitig zu behindern, die Flüssigkeit friert ein. Gibt man kleine Kugeln, die das niedrigmolekulare Paraffinöl darstellen mögen, in steigender Menge hinzu, so wird bei ein und derselben Temperatur die Beweglichkeit des ganzen Systems erhöht oder umgekehrt ein vorgegebenes Fließvermögen erst bei tieferer Temperatur erreicht, entsprechend der beobachteten Parallelverschiebung der ($\log F, 1/T$)-Kurven. Außerdem wird die Beweglichkeit der Stäbchen gegeneinander gesteigert, so daß das Einfrieren jetzt nicht mehr bei einem sehr großen Fließvermögen, sondern erst bei einem kleineren Fließvermögen erfolgt. Das bewirkt bereits ein Zusatz von 5% an Kugeln. Beim Einfrieren behindern sich also nur die Stäbchen, während

die Kugeln gegeneinander beweglich bleiben. Daher wird mit abnehmender Menge an Stäbchen das Einfrieren äußerlich immer weniger erkennbar, d. h. die Volumenkurven schneiden sich immer flacher. Bei weiterer Abnahme der Stäbchenmenge wird die Festigkeit allmählich abnehmen und das Glas in eine Gallerte übergehen.

Elastizität.

I. Gesamtvorgang bei Verlängerung eines Fadens durch Belastung.

A. Bei Niedermolekularen bis zum Molekulargewicht 63000.

Bei den Messungen des Fließvermögens wurde darauf geachtet, einige Daten über die Elastizität zu gewinnen. Fig. 16 zeigt die Längenzunahme eines belasteten umgefällten Polystyrolfadens

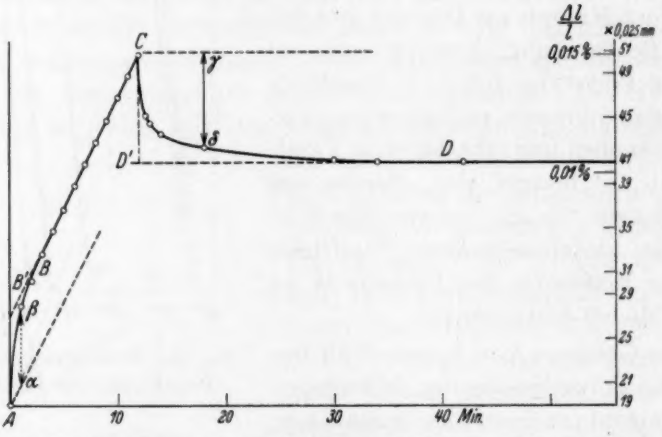


Fig. 16. Verlängerung eines Fadens vom Mol.-Gew. 60000 bei Belastung.

($M = 63000$) mit der Zeit. Die Kurve läßt sich in drei Teile zerlegen: 1. in die bei angelegter Spannung auftretende elastische Dehnung längs AB, die nach einiger Zeit ungefähr bei B in reines Fließen übergeht, 2. in eine Gerade BC, die das reine Fließen wiedergibt, 3. in die nach der Entlastung auftretende Rückfederung, die nach anfänglich schnellerem Verlauf langsam dem Endwert D zustrebt. Verlängern wir die Gerade CB über B hinaus und bezeichnen den Schnittpunkt mit der Ordinate mit B', so bedeutet AB' den rein elastischen Anteil der Verlängerung extrapoliert auf den Beginn des Fließens. Man erhält in entsprechender Weise den Betrag der Rückfederung CD'.

Berechnet man aus den Strecken AB' oder CD' den Elastizitätsmodul[1]), so nimmt, wie Tabelle 3 zeigt, E mit der Temperatur ab, d. h. die gleiche Last ruft bei hohen Temperaturen eine stärkere Verlängerung hervor. Mit den Betrachtungen von W. Kuhn[2]), der unter gewissen Voraussetzungen eine Zunahme des Elastizitätsmoduls mit der absoluten Temperatur erwartet, wie sie am Kautschuk beobachtet wird, ist dieses Ergebnis nicht zu vereinbaren. Gegenüber dem Fließvermögen, das für 10° Temperaturerhöhung um 4 Zehnerpotenzen zunimmt, ist die beobachtete Abnahme des Elastizitätsmoduls von 70 auf 30 kg/mm² immerhin recht gering.

Tabelle 3.

Elastizitätsmodul in kg/mm²	Temperatur in ° C
109 75	89·9
57·2 54·6	94·7
44·35 49·9	97·2

B. Bei Hochmolekularen mit dem Molekulargewicht 190000.

Fig. 17 zeigt die Längenänderung bei der Belastung eines Polystyrolfadens vom Molekulargewicht 190000 bei 116°. Die obere

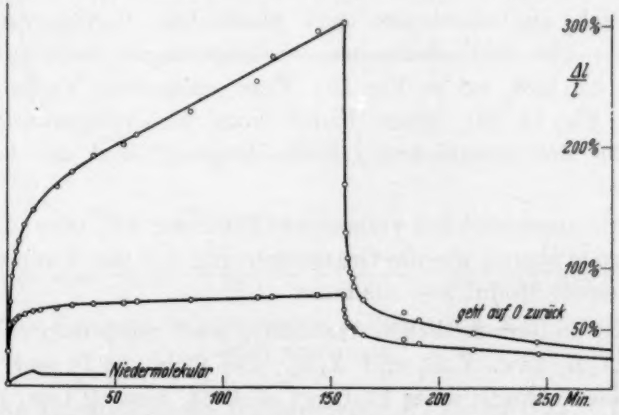


Fig. 17. Verlängerung eines Fadens vom Mol.-Gew. 190000 bei Belastung. $t = 116°$.

[1]) $\sigma = \gamma \cdot E$, E in kg/mm, σ = Spannung, γ = relative Verlängerung.

[2]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **76** (1938) 258.

Kurve stellt die experimentell gefundene dar, die untere ist auf gleiche Spannung reduziert, da die Spannung wegen der starken Querschnittsabnahme in sehr hohem Maße anwächst. Beträgt doch die Dehnung beim vorhin untersuchten Niedermolekularen 0·015% einschließlich Fließen, oder 0·005% rein elastische Dehnung, gegen 300% rein elastische Verlängerung beim Hochmolekularen[1]). Das bedeutet eine Steigerung um das 60000fache. Auch beim Hochmolekularen zeigt sich eine anfänglich stärkere elastische Dehnung, die mit der Zeit einem Grenzwert zuzustreben scheint. Bei Entlastung nimmt die Dehnung zuerst rasch, später langsam ab, bis schließlich die ursprüngliche Länge wieder erreicht wird. Belastet man sehr lange, so wird bei Entlastung die ursprüngliche Länge nicht wieder völlig erreicht, d. h. der Stoff ist in merklichem Maße plastisch geflossen. Bei genügend hoher Temperatur, etwa 250°, wird das Fließen deutlich, z. B. läßt sich das hochmolekulare Polystyrol in beliebige Formen gießen, die es nach dem Erkalten beibehält. Es sei allerdings dahingestellt, ob es sich dabei nicht schon zu depolymerisieren beginnt.

II. Zeitliche Ausbildung der elastischen Verformung.

A. Bei Niedermolekularen bis zum Molekulargewicht 63000.

1. Bei Belastung.

Die beim Belasten des Fadens beobachteten Verlängerungen setzen sich aus elastischen und plastischen Verlängerungen zusammen. Die rein elastischen Verlängerungen entsprechen den Stücken $\alpha\beta$ bzw. $\gamma\delta$ in Fig. 16; diese elastischen Verlängerungen sind in Fig. 18 für einen Faden vom Molekulargewicht 60000 gegen die Zeit aufgetragen. Zwei Vorgänge sind dabei deutlich erkennbar:

α) die augenblicklich verlaufende Dehnung AX_1 oder AX_2, AX_3, deren Größe ebenso wie die Gesamtdehnung mit der Temperatur zunimmt, deren Modul also abnimmt.

β) Die in ihrer zeitlichen Ausbildung stark temperaturabhängigen Anteile X_1B_1 bzw. X_2B_2 und X_3B_3. Bei 89·9°, 94·7° und 97·1° erreichen diese Anteile ihren Endwert nach 63, bzw. 4, bzw. 1 Minute, also mit steigender Temperatur in viel kürzeren Zeiten. Die Geschwin-

[1]) In Handversuchen wurde mit einem Polystyrol $M = 484000$ sogar etwa 800% reversible Dehnung erreicht.

digkeit zur Erreichung des Endwertes steigt etwa exponentiell mit der Temperatur, ebenso wie die Geschwindigkeit der Volumeneinstellung[1]) und das Fließvermögen.

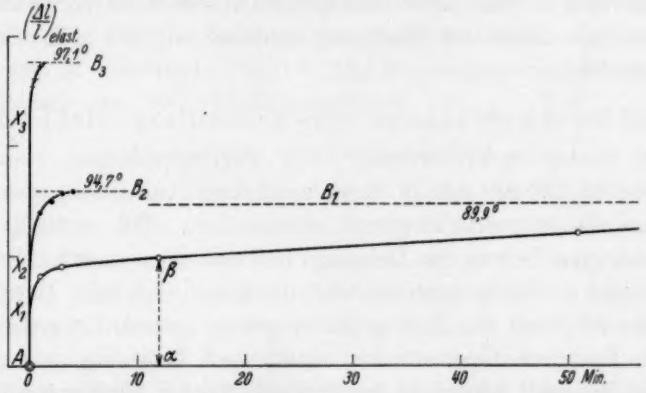


Fig. 18. Elastische Verlängerung eines Fadens vom Mol.-Gew. 60000 bei Belastung.

2. Bei Entlastung.

Die elastische Rückfederung des gleichen Fadens mit der Zeit zeigt Fig. 19. Wiederum ist die Unterteilung in zwei Vorgänge gut ausgeprägt:

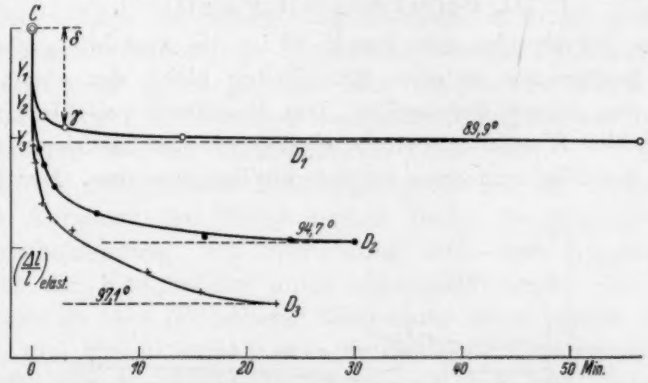


Fig. 19. Elastische Rückfederung eines Fadens vom Mol.-Gew. 60000 nach Entlastung.

α) die augenblickliche Rückfederung CY_1 oder CY_2, CY_3, deren Beträge mit der Temperatur zunehmen und innerhalb der Fehlergrenze den Beträgen AX entsprechen.

[1]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806.

β) Die zeitlich stark temperaturbedingten Stücke YD_1 bzw. YD_2 und YD_3. Auch hier wird der Endwert bei sinkender Temperatur nach bedeutend längerer Zeit erreicht. Diese Zeiten sind mit den bei Belastung beobachteten nicht ohne weiteres zu vergleichen, da in jenem Falle die innere Spannung konstant ist, hier aber allmählich verschwindet.

B. Bei Hochmolekularen vom Molekulargewicht 190000.

Die elastische Verformung eines Polystyrolfadens vom Molekulargewicht 190000 ist in ihrer zeitlichen Ausbildung grundsätzlich ebenfalls in zwei Vorgänge unterteilbar. Der zeitlich temperaturabhängige Betrag der Dehnung hat sich aber ganz außerordentlich verstärkt; ihm gegenüber tritt die augenblickliche Dehnung so völlig zurück, daß ihr Betrag nicht genau getrennt werden kann. Um den Endwert dieser starken elastischen Dehnung zu erreichen, muß die Messung genügend hoch oberhalb der Einfriertemperatur, entsprechend größeren Beweglichkeiten der Moleküle, vorgenommen werden, da sonst die Zeitdauer der Versuche sehr groß wird. Auch hier nimmt mit sinkender Temperatur die Geschwindigkeit der elastischen Verformung und der Rückfederung ersichtlich ab.

C. Polystyrol mit Paraffinöl.

Bei Polystyrolen mit Paraffinöl ist die Ausbildung der elastischen Verformung in allen Einzelheiten gleich der oben geschilderten des reinen Polystyrols. Das Paraffinöl verschiebt nur die Kurven des Elastizitätsmoduls, ebenso wie das Einfrieren und die Kurve des Fließvermögens zu tieferen Temperaturen. Der Elastizi-

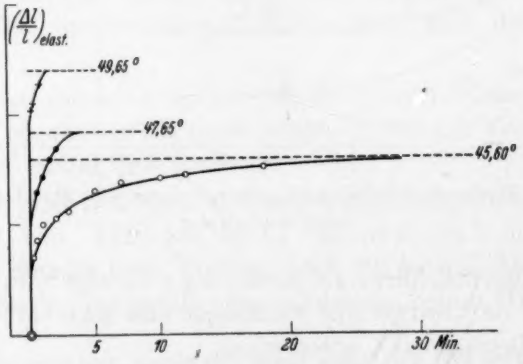


Fig. 20. Elastische Verlängerung eines Fadens mit 20% Paraffinöl.

tätsmodul ist also gleicher Größenordnung und nimmt mit steigender Temperatur ab. Auch die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung nimmt mit steigender Temperatur zu. Die als Beispiel angeführte elastische Verlängerung eines Polystyrolfadens mit 20% Paraffinöl (Fig. 20) mit der Zeit entspricht durchaus der des reinen Polystyrols $M = 60000$ in Fig. 18. Die Messungen werden nur bis zu einem Gehalt von 20% Öl durchgeführt.

III. Analogie zur Volumenänderung.

Ändert man die Temperatur eines Glases, so beobachtet man eine momentane Volumenänderung, der sich eine zeitliche Änderung anschließt, die mit sinkender Temperatur immer langsamer verläuft. Setzt man den Vorgang der elastischen Verformung der Volumenänderung gleich, so entsprechen einander weitgehend einerseits die momentanen Änderungen und andererseits die zeitlichen Änderungen, deren Geschwindigkeit mit sinkender Temperatur stark abnimmt. Ebenso wie bei der Volumenänderung darf man wohl bei elastischer Verformung den momentanen Vorgang in einer Vergrößerung der Atom- oder Molekülabstände nur in der Zugrichtung (und entsprechend in einer Verkleinerung senkrecht zur Zugrichtung) erblicken, während der zeitliche Vorgang in einer Verschiebung der gegenseitigen Lage der Atome oder Moleküle, z. B. in einer Verdrehung bestehen könnte. In Wirklichkeit werden die beiden Vorgänge nicht ganz scharf getrennt sein, sondern ineinander übergehen, wie es dem beobachteten konstanten Übergang auf der Verformungskurve (und der Volumenkurve)[1]) entspricht.

Auch die Abnahme des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur bzw. die Zunahme der Verformbarkeit findet ihr Gegenstück in der Volumenänderung. Die Verformung unter einer Zugspannung entspricht der Kompression unter allseitigem Druck. Die Kompressibilität ist aber bei höherer Temperatur etwas stärker als bei niederer, und ebenso verhält sich die elastische Verformung. Das gilt sowohl von der elastischen Verformung nach sehr langer, wie nach sehr kurzer Zeit.

Die Sprödigkeit der Polystyrole.

Mit wachsender Kettenlänge verschwindet allmählich die Sprödigkeit der gepreßten Polystyrolfäden bei Zimmertemperatur, wo-

[1]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806.

bei auf den Einfluß der Verformung nicht eingegangen sei. Polystyrolfäden vom Molekulargewicht 6100 sind äußerst spröde und zerbrechlich, sie lassen sich nur mit einer Pinzette aufnehmen, deren Spitzen mit Watte umwickelt sind. Beim Molekulargewicht 30- bis 70000 ist die Sprödigkeit verschwunden. Es sind das Molekulargewichte, die in der Technik bei Polystyrolen infolge der günstigen Polymerisationsbedingungen vorwiegend hergestellt werden. Ihre Fäden können Schleifen bilden und auf Rollen gespult werden, man kann sie aber noch zerbrechen. Die Fäden vom Molekulargewicht 190000 und höher sind zähe. Ihre Fäden können ohne zu zerbrechen, über einer Schneide gebogen werden, bis die Schenkel sich berühren, sie lassen sich nur mit der Schere zerschneiden. Ihre Herstellung durch Pressen aus der Düse ist wegen der hohen Elastizität sehr schwierig. Die Fäden werden stark knotig und unregelmäßig, da sie ungleichmäßig aus der Düse gestoßen werden; ihre Oberfläche erscheint geriffelt. Die beim Abkühlen vieler Glasschmelzen sich bemerkbar machende Sprödigkeit ist also als ein besonderes Merkmal nur der niedermolekularen Gläser anzusehen. Hochmolekulare Gläser zeigen an Stelle der Sprödigkeit Elastizität.

Experimentelles.

Polymerisation von Styrol.

Das zur Polymerisation benutzte Monostyrol war frei von Divinylbenzol[1]). Es wurde im Stickstoffstrom im Vakuum destilliert und zur Polymerisation unter Stickstoff in Bombenröhren gefüllt, welche durch alkoholische Salzsäure gereinigt waren. Die Polymerisation wurde bei verschiedenen Temperaturen im Thermostaten durchgeführt, der die Temperatur auf $\pm 0{\cdot}5°$ konstant hielt. Das

Tabelle 4. Polymerisationsdauer.

Zeit	Temperatur
1 Tag	250°
2 Tage	210°
6 Tage	170°
10 Tage	130°
14 Tage	100°
4 Wochen	60°

[1]) Für die Überlassung danken wir der I. G. Farben A.-G. und Herrn Direktor Dr. Kränzlein.

Niedrigstmolekulare $M = 6100$ wurde durch Polymerisation mit Floridaerde hergestellt. Die Zeiten der Polymerisation sind in Tabelle 4 aufgetragen. Alle Präparate wurden in Methyläthylketon gelöst und die jeweils höchstmolekularen Anteile mit Alkohol wieder ausgefällt. Die Trocknung des Polystyrols erfolgte im Hochvakuum bei 60° bis zur Gewichtskonstanz.

Molekulargewicht.

Zwecks Charakterisierung der Präparate wurde ihr Molekulargewicht viscosimetrisch[1]) untersucht. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$M = \frac{\eta_{sp}}{c_{gm} \cdot K_m}$$

unter Benutzung der K_m-Konstanten[2]) $0{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$.

Herstellung der Fäden.

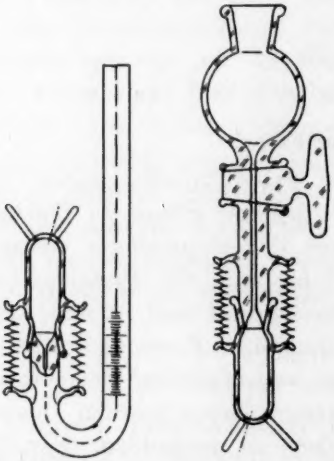
Die durch Umfällen erhaltenen pulvrigen oder zähen Polystyrole wurden durch eine elektrisch geheizte Presse zu Fäden gepreßt, da alle anderen Methoden zur Fädenherstellung versagten. Die Fäden wiesen keine Doppelbrechung auf. Die Preßdüse besaß eine Durchbohrung von 0·8 mm Durchmesser und 10 mm Länge. Kürzere Gänge führten zu keiner gleichmäßigen Formung des Fadens. Die einzelnen Präparate wurden bei verschiedenen Temperaturen gepreßt. An den die Düse verlassenden Faden wurden Gewichte gehängt, um ein Aufrollen des Fadens zu vermeiden. Sämtliche Messungen des Molekulargewichtes, Volumens und Fließvermögens wurden an gepreßten Fäden ausgeführt, um eventuelle Einflüsse des Pressens aus allen Messungen zu eliminieren.

Messung des Volumens im Dilatometer.

Zur Messung des Volumens wurde ein Mikrodilatometer benutzt. Fig. 21 zeigt seine Ausführung. Eine Kapillare von 0·2 mm Durchmesser wurde in Millimeter geteilt und mit Quecksilber ausgeeicht. Das Dilatometergefäß mit der zu untersuchenden Substanz wird durch das Füllgefäß hochevakuiert, dann mit Quecksilber gefüllt und nach Wägung mit einem Schliff auf die Kapillare aufgesetzt und durch starke Federn festgehalten. Um einen Einschluß von Luft

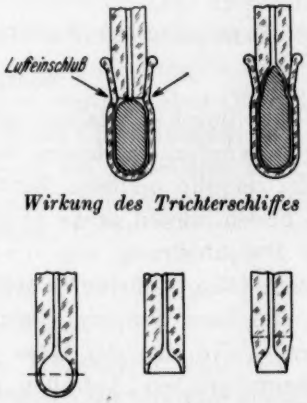
[1]) Unter Beachtung der Vorschriften von G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **43** (1937) 479. [2]) Herrn Prof. Staudinger sind wir für die Mitteilung dieser Konstanten zu besonderem Dank verpflichtet.

infolge der konvexen Oberfläche des Quecksilbers am Schliffrand beim Aufsetzen des Gefäßes zu verhindern, wurde ein besonderer trichterförmiger Schliff des Kapillarendes in der abgebildeten Weise vorgenommen (Fig. 22). Die Kapillare wird zu einer Ellipse ausgeblasen und diese zur Hälfte abgeschliffen. Dadurch wird außerdem bei geringem Quecksilberstand für spätere Messungen bei höheren Temperaturen beim Anstieg des Quecksilbers ein Zurückbleiben von Luft verhindert. Die Gefäße fassen 0·2 bis 0·3 g Substanz, sie sind nach oben gebogen, um beim Flüssigwerden der Stoffe ein Verstopfen



Dilatometer *Einfüllgefäß*

Fig. 21.



Wirkung des Trichterschliffes

Herstellung des Trichterschliffes

Fig. 22.

der Kapillare zu verhindern. Jedes Gefäß mit Dilatometer wurde ohne Substanz mit Quecksilber gefüllt und sein Gang mit der Temperatur zwecks Gewinnung einer Eichkurve aufgenommen. Durch Differenzbildung mit den in substanzgefüllten Gefäßen erhaltenen Kurven konnte der Gang des spezifischen Volumens mit der Temperatur unter Berücksichtigung der bekannten Quecksilberausdehnung berechnet werden.

Die Messungen wurden in einem Thermostaten ausgeführt, die Badflüssigkeit war Paraffinöl. Durch Zuleiten von vorgekühltem Öl wurde die Temperatur bis zur gewünschten Höhe gesenkt, das überschüssige Öl dabei automatisch abgesaugt und im Kreislauf wieder red Vorkühlung zugeführt. Der abgebildete Thermoregler (Fig. 23)

mit Quecksilberfüllung und Platinkontakten hielt die Temperatur auf weniger als 0·005 konstant, die Genauigkeit läßt sich durch Variation der Quecksilbermenge beliebig ändern. Steht die im Schliff des Reglers angebrachte Öffnung mit der im Außenmantel angebrachten Ausbuchtung in Verbindung, so kann sich das Quecksilber des Reglers bei Abkühlung oder Erhitzung in dem Außenmantel ausgleichen. Soll die gewünschte erreichte Temperatur festgehalten werden, so wird durch Drehen des Hahnes der Außenmantel abgeschlossen, das gesamte Quecksilber kann sich nur noch in der Kapillare verändern, so die Kontakte schließend oder öffnend. Der Vorgang der Temperaturerniedrigung bis zum Konstantwerden nahm nur 1 bis 2 Minuten in Anspruch, wodurch der Abstand von 15 Minuten zwischen den einzelnen Messungen ermöglicht wurde.

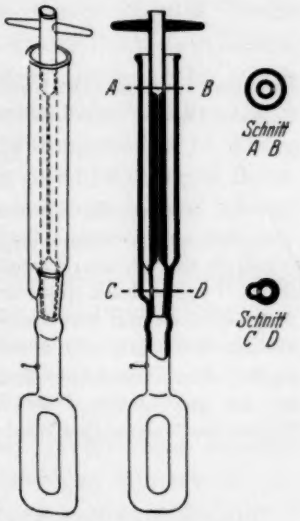


Fig. 23. Thermoregler.

Die Messungen des Fließvermögens wurden in dem früher[1]) beschriebenen Viscosimeter durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. Juni 1938.

Über Verbrennungswärmen von Mono- und Polystyrol.

Von

W. v. Luschinsky.

(Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien und dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Braunschweig.)

(Eingegangen am 28. 7. 38.)

Es wurden die Verbrennungswärmen von Monostyrol und anschließend von zwei verschiedenen Polystyrolen gemessen. Polystyrol A ist durch sechsstündiges thermisches Polymerisieren von Monostyrol bei 180° entstanden. Polystyrol B wurde durch fraktioniertes Fällen aus Polystyrol A erhalten. Diese beiden Polymeren zeigten verschiedenen Polymerisationsgrad, und es sollte festgestellt werden, wie stark sich dieser Unterschied in den Verbrennungswärmen geltend macht. Die Versuche zeigten, daß die Genauigkeit der Meßmethode hinreichend ist, um quantitative Feststellungen über die thermischen Verhältnisse bei der Polymerisationsreaktion machen zu können.

Einleitung.

Die immer größer werdende Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung von Verbrennungswärmen, wie sie von W. A. Roth in Braunschweig seit längerer Zeit durchgeführt werden, war für uns der Anlaß, solche Messungen an Mono- und Polystyrol vorzunehmen. Erst dann ist es möglich, Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten zu ziehen, wenn die thermischen Unterschiede bei den einzelnen Polystyrolen die experimentelle Fehlergrenze wesentlich überragen.

Messungen an Polystyrol liegen bis jetzt überhaupt nicht vor, dagegen sind Verbrennungswärmen von Monostyrol zuerst von Landrieu, Bayloq und Johnson[1]) gemessen worden, doch müssen diese Werte als viel zu hoch angesprochen werden. Weitere Messungen stammen von Auwers, Roth und Eisenlohr[2]), deren Resultate als die verläßlichsten zu betrachten sind und mit unseren Werten gut übereinstimmen. Im folgenden Teil sollen nun kurz die Arbeitsweise und dann die Resultate beschrieben werden. Sämtliche Messungen wurden am Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Braunschweig durchgeführt, und ich möchte Herrn Prof. Dr. W. A. Roth an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung und sein Entgegenkommen danken.

[1]) Landrieu, Bayloq und Johnson, Bull. Soc. chim. (4) **45** (1929) 44.

[2]) Auwers, Roth und Eisenlohr, Liebigs Ann. Chem. **385** 107.

Arbeitsweise.

Als Verbrennungsbombe wurde eine V 2 A-Stahlbombe der Firma J. Peters (Berlin) verwendet. Der Sauerstoffdruck wurde stets mit 36 Atm. bemessen, doch wurde die in der Bombe enthaltene Luft vor dem Einleiten des Sauerstoffes nicht entfernt. Es wurde vielmehr die bei der Verbrennung entstehende Salpetersäure durch Titration mit Na_2CO_3 bestimmt und ihre Bildungswärme in Abzug gebracht. Zur Temperaturmessung diente ein durchkalibriertes Beckmann-Thermometer, dessen Skalenteilung eine Schätzung auf 0·0005° gestattet. Gezündet wurde mit einem Platindraht, dessen Stromverbrauch durch geeignete Meßinstrumente und Stoppuhr festgestellt wurde, und der mittels eines kurzen, wenige Milligramm wiegenden Baumwollfadens die Substanz im Platinschälchen zur Entzündung brachte. Ruß oder Kohlenoxydbildung trat bei keinem der Versuche auf.

Während die Verbrennung des festen Polystyrols keinerlei Schwierigkeiten machte, war sie bei dem flüssigen Monostyrol, das einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck besitzt, wesentlich schwieriger, da das nach dem Wägen in der Bombe verdunstende Styrol beim Versuch nicht mitverbrennt. Es mußte also das Vorhandensein dampfförmigen Styrols in der Bombe durch Zudecken des Platinschälchens vermieden werden. Als Deckelsubstanz wurde Cellophan verwendet, das mittels Vaseline am Rand des Platinschälchens befestigt wurde. Mit wenig Vaseline wurde auch der Baumwollfaden auf der oberen Seite des Cellophandeckels festgeklebt. Vorher schon hat man mit einer feinen Nadel in das Cellophanblättchen eine Öffnung gestochen, um zu verhindern, daß der hohe Druck in der Bombe das Cellophan eindrückt und auf diese Weise Styrol verspritzt wird. Diese Methode erwies sich als brauchbar. Selbstverständlich müssen die Verbrennungswärmen der Hilfssubstanzen Vaseline, Cellophan und Baumwolle bekannt sein und bei der Berechnung in Abzug gebracht werden.

Wasserwert.

Der Wasserwert des Calorimeters wurde mit Hilfe von Paraffinöl und Bernsteinsäure[1]) als Eichsubstanzen bestimmt. Während die gefundenen Werte bei diesen Substanzen gut übereinstimmten, fielen die Werte bei nachträglichen Versuchen mit Benzoesäure wesentlich

[1]) W. A. Roth und G. Becker, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 450 bis 456.

tiefer aus. Da die Wasserfreiheit der Benzoesäure nicht absolut garantiert war, wurden diese Werte nicht in Betracht gezogen. Als Verbrennungswärme der Bernsteinsäure wurden 3027·1 cal/g und für das verwendete Paraffinöl 11002·0 cal/g angenommen.

Nr.	Substanz	Menge in g	cal der Substanz	cal korr.	Δt korr.	Wasserwert
1.	Bernsteinsäure	1·37635	4166·35	4228·7	1·5830	2671·3
2.	Bernsteinsäure	1·19020	3602·79	3667·4	1·3735	2671·1
3.	Bernsteinsäure	1·46150	4424·41	4478·7	1·6765	2671·5
4.	Paraffinöl	0·43933	4833·51	4863·1	1·8187	2673·9
5.	Paraffinöl	0·62860	6915·86	6963·2	2·6061	2671·8
6.	Paraffinöl	0·50090	5510·90	5535·8	2·0691	2675·4
					Mittelwert:	2672·5

Als Wasserwert wurde also 2672·5 cal angenommen.

Herstellung der Präparate.

Zunächst galt es, Polystyrol von größter Reinheit in genügenden Mengen herzustellen. Es wurde daher unter den bei Polymerisationen üblichen Versuchsbedingungen Monostyrol in Substanz bei 180° 6 Stunden polymerisiert. Der Umsatz in Polymeres betrug nahezu 100%. Um ganz sicher zu sein, daß auch die letzten Reste von Monostyrol entfernt sind, wurde in Toluol p. a. gelöst und dieses im Vakuum abdestilliert, wobei allfällig anwesendes Monostyrol mit übergeht. Das zurückbleibende Polymere wurde noch einmal in wenig Toluol p. a. gelöst und in einer Trockenpistole bei 100° im Hochvakuum von den letzten Resten Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Polystyrol war eine schneeweiße, spröde Masse, die sich mit dem Spatel leicht zu einem feinen Pulver zerdrücken ließ.

Eine zweite Art von Polystyrol, doch von möglichst einheitlicher Kettenlänge, wurde durch Fraktionierung des obigen Polystyrols erhalten. Eine genügend große Menge der Ausgangssubstanz wurde in Methyläthylketon gelöst und einmal durch Fällung und Umfällung die höchsten Ketten entfernt. Durch eine zweite Fällung wurde jetzt ein bestimmtes Kettenintervall abgetrennt und nach der oben beschriebenen Weise gereinigt und getrocknet. Die Polymerisationsgrade beider Substanzen wurden in einem Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° in Toluollösung bestimmt. Bei der Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades ist zu beachten, daß sich die viscosimetrische

Konstante einer Fraktion von Polystyrol von der seiner unfraktionierten Ausgangssubstanz wesentlich unterscheidet. Aus diesem Grunde schien es angebrachter, nur die auf gleiche Konzentration bezogenen spezifischen Viscositäten zum Vergleich heranzuziehen.

g Polystyrol in 1000 cm³ Toluol		Durchflußzeit in sec	t_1/t_0	η_{sp}
Substanz A (unfraktioniert)	5·740 g	244·47	1·2275	0·03963
Substanz B (Fraktion)	2·112 g	210·77	1·0584	0·02762

Durchflußzeit von Toluol: 199·15 Sekunden.

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, scheint also der Polymerisationsgrad der beiden Polystyrole verschieden zu sein, und tatsächlich unterscheiden sich auch die Verbrennungswärmen der beiden Produkte stark voneinander. In den nachfolgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse nun dargestellt.

Polystyrol A.

Nr.	Menge in g	Δt korr.	Wärmetönung korr.	Verbrennungswärme in cal/g
1.	0·50710	1·9046	5043·3	9945·4
2.	0·46220	1·7365	4596·6	9945·0
3.	0·51140	1·9188	5086·4	9946·0
4.	0·53400	2·0041	5309·6	9943·1
				Mittelwert: 9944·9

Molare Verbrennungswärme: 1034·8 kcal/Mol.

Polystyrol B.

Nr.	Menge in g	Δt korr.	Wärmetönung korr.	Verbrennungswärme in cal/g
1.	0·53740	2·0095	5327·2	9912·9
2.	0·52175	1·9509	5173·0	9914·7
				Mittelwert: 9913·8

Molare Verbrennungswärme: 1031·6 kcal/Mol.

Monostyrol.

Nr.	Menge in g	Δt korr.	Wärmetönung korr.	Verbrennungswärme in cal/g
1.	0·70225	2·8805	7058·9	10051·8
2.	0·37315	1·4738	3747·3	10042·3
3.	0·49930	1·9581	4016·9	10047·8
			Mittelwert:	10046·3

Molare Verbrennungswärme: 1045·4 kcal/Mol.

Theoretische Betrachtungen.

Wie allgemein angenommen wird, setzt sich der Polymerisationsvorgang aus drei Teilreaktionen zusammen, die insgesamt den exothermen Charakter der Bruttoreaktion bestimmen. Das dem Keimbildungsvorgang folgende Kettenwachstum besteht in einem Aufklappen der Doppelbindung, wodurch die Bildung von Großmolekülen ermöglicht wird. Die thermischen Verhältnisse beim Übergang einer $C=C$-Bindung in eine $-C-C$-Bindung kennzeichnen sich in einem Energieverlust von 26 kcal pro Styrolmolekül. Nach den vorliegenden Versuchen ist aber die Energiedifferenz von einem monomeren und einem polymeren Molekül nur 10 bis 14 kcal/Mol. Dies zeigt also, daß die Bindungsfestigkeit einer $C-C$-Bindung im Polystyrol schwächer ist als in einem normalen Molekül.

Analoge Erscheinungen finden wir bei den Verbrennungswärmen von flüssigem Äthylenoxyd und Polyäthylenoxyden von verschiedenen Polymerisationsgraden[1]). Hier zeigt sich ebenfalls, daß die Festigkeit der $C-C$-Bindungen und $C-O$-Bindungen beim Polymeren etwas kleiner ist, als eigentlich zu erwarten wäre. Nun sind aber sowohl bei den Versuchen von Schlaepfer[1]) an Polyäthylenoxyd, als auch bei unseren Versuchen an Polystyrol, verhältnismäßig niedere Polymere zur Verwendung gelangt. Es ist also zu erwarten, daß bei Versuchen mit Produkten von höherem Polymerisationsgrad der Effekt noch viel deutlicher zu erkennen sein wird.

Weitere systematische Versuche an Polystyrolen von verschiedener Kettenlänge und an Distyrol sollen einen quantitativen Einblick in die Wärmetönungen der Einzelreaktionen geben.

[1]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. J. Springer 1932. S. 291.

Über die Konstitution des Kaliumrhodanids.

Refraktometrische Untersuchung.

Von

G. Spacu und E. Popper.

(Eingegangen am 18. 7. 38.)

Eine Bestimmung der Molekularrefraktion von *NCSK* ergibt die Nitrilform, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der RAMAN-Spektroskopie.

Im Zusammenhang und in Fortsetzung unserer vorhergehenden Untersuchungen über die Konstitution des Kaliumcyanids und Selenocyanids[1]) unternahmen wir in der vorliegenden Arbeit eine Untersuchung über die Konstitution des Kaliumrhodanids mit Hilfe derselben refraktometrischen Methode.

Brechungsindexmessungen für Kaliumrhodanid sind von HEYDWEILLER[2]) und BERNAOLA[3]) ausgeführt und refraktometrische Konstanten für Schwefel von PRICE THOMAS SLATER und TWISS[4]), HERTLEIN[5]), AUWERS und EISENLOHR[6]), WIEDEMANN[7]) und NASINI[8]) bestimmt worden.

Die Konstitution des Rhodanions wurde mit Hilfe des RAMAN-Effektes[9]) verfolgt. Die klassisch-mechanische Berechnung gibt für den Elastizitätskoeffizienten Werte, welche eine dreifache Bindung zwischen *N* und *C* und eine einfache zwischen *C* und *S* bestätigen. Der RAMAN-Effekt zeigt demzufolge, daß das Rhodanion eine Nitrilform besitzt und schließt das Vorhandensein einer Isonitrilform aus.

Arbeitsweise.

Das benutzte Kaliumrhodanid war „Merck z. A.". Die Konzentrationen der Lösungen wurden auf potentiometrischem Wege und die Dichten mit einem OSTWALD-SPRENGEL-Pyknometer von

---

[1]) G. SPACU und E. POPPER, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 154. [2]) HEYDWEILLER, Ann. Physik **41** (1913) 499. [3]) BERNAOLA, Anales de la Association quimica Argentina **24** (1885) 523. [4]) P. TH. SLATER und TWISS, J. chem. Soc. London **101** (1912) 1259. [5]) HERTLEIN, Z. physik. Chem. **19** (1896) 306. [6]) AUWERS und EISENLOHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 806, 827; **44** (1911) 3188. Z. physik. Chem. **75** (1910) 585; **79** (1912) 129. [7]) WIEDEMANN, J. prakt. Chem. (2) **6** 433. [8]) NASINI, Ber. dtsch. chem. Ges. **15** (1882) 2878. Gazz. chim. Ital. **13** (1883) 296; **20** (1890) 367. [9]) LANGSETH, NIELSEN und SÖRENSEN, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 100.

14 cm³ unter Reduktion auf Luftleere bestimmt. Alle Messungen sind bei der Temperatur von 20°±0·03 ausgeführt worden. Die Brechungsindices sind mit einem PULFRICH-Refraktometer (Neukonstruktion) für die Wellenlänge $\lambda_D = 5893$ Å bestimmt worden. Die Molekularrefraktionen wurden nach der Formel von LORENTZ-LORENZ

$$\left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{1}{p}-\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\cdot\frac{1}{d_0}\,\frac{100-p}{p}\right]M$$

berechnet.

Die Untersuchung wurde auf Lösungen von verschiedenen Konzentrationen von m. bis 3 m. ausgeführt, und aus allen Werten der Molekularrefraktionen wurde ein Mittelwert berechnet. So fanden wir die Molekularrefraktion für Kaliumrhodanid zu 19·849.

Diesen Wert haben wir jetzt mit denjenigen für die zwei verschiedenen Nitril- und Isonitrilformen dieser Verbindung verglichen. Die Werte der Atomrefraktionen für *C*, *N* und *K*, ebenso der für Stickstoff sowohl in dreifacher Bindung mit Kohlenstoff, als auch für den Fall, wo Kohlenstoff mit zwei Valenzen an Stickstoff gebunden ist, finden sich in unseren vorhergehenden Arbeiten (loc. cit.). Die Molekularrefraktion für Kaliumcyanid wird damit für die Nitrilform gleich 10·783 und für die Isonitrilform gleich 11·479.

Wir benötigten noch die Atomrefraktion für Schwefel. Man hat in dieser Richtung viel gearbeitet; wichtigere Untersuchungen sind die von NASINI, PRICE THOMAS SLATER und TWISS[1]).

Es ist bekannt, daß die Atomrefraktion eines Elementes von der Art, wie dies an ein anderes gebunden ist, sowie gegebenen Falles auch von seiner Wertigkeit abhängt. HAGERS[2]) unternahm refraktometrische Bestimmungen an Cl_2S und WIEDEMANN[3]) an Xantogen- und Thiocarbonsäurederivaten. Die ersten sind aber für λ_α bestimmt, und für die anderen sind keine Dichtebestimmungen bei der gleichen Temperatur wie die der Refraktionsmessungen angegeben. KETTELER[4]) führte seine Bestimmungen an flüssigem Schwefel aus für die Wellenlänge des Natrium-, Lithium- und Thalliumlichtes.

HERTLEIN[5]) bemerkt in Übereinstimmung mit NASINIS Messungen, daß die Atomrefraktion des Schwefels verschieden ist, je nachdem seine beiden Wertigkeiten an zwei verschiedene einwertige Radikale gebunden sind oder an ein *C* ($S=C<$). Im letzten Falle

[1]) NASINI, P. TH. SLATER und TWISS, loc. cit. [2]) HAGERS, Pogg. Ann. **131**, 117. [3]) loc. cit. [4]) KETTELER, Pogg. Ann. (5) **4**, 404. [5]) HERTLEIN, loc. cit.

ist die Atomrefraktion des Schwefels größer. Auch KONNANIKOFF[1]) schließt, daß die Verbindungen, welche die Gruppe $S=C<$ enthalten, eine größere Refraktion und Dispersionskraft besitzen.

Um womöglich das Problem der Konstitution des Kaliumrhodanids genauer zu lösen, haben wir selbst die Atomrefraktion des Schwefels bestimmt. Für den Fall, in welchem der Schwefel wie in der Isonitrilform mit beiden Wertigkeiten an Kohlenstoff ($=C=S$) gebunden ist, benutzten wir Thioharnstoff (Kahlbaum rein). Die Bestimmungen, die zur Berechnung der Molekularrefraktion des Thioharnstoffes dienten, wurden selbstverständlich unter denselben experimentellen Bedingungen ausgeführt. Wir erhielten so einen Mittelwert von 22·129. Für die Werte der Atomrefraktionen bedienten wir uns der in den Tabellen EISENLOHRS angegebenen: für $C=2{\cdot}418$; $H=1{\cdot}1$; N in primären aliphatischen Aminen $=2{\cdot}322$, und erhielten schließlich für die Atomrefraktion des Schwefels ($>C=S$) den Wert von 10·667. Für den Fall, daß der Schwefel wie in der Nitrilform gebunden ist ($\equiv C-S-$), benutzten wir das Kaliumxanthogenat (Kahlbaum reinst), für dessen Mittelwert der Molekularrefraktion wir 40·393 bestimmten. Die Atomrefraktion für Sauerstoff (1·643) entnahmen wir aus den oben genannten Tabellen und die für $K=5{\cdot}295$ unseren früheren Messungen[2]). So fanden wir für die Atomrefraktion des Schwefels ($-S-$), gebunden wie in der Nitrilform, den Wert 10·034.

Daraus ergibt sich für die Molekularrefraktion des Kaliumrhodanids in den Nitril- und Isonitrilformen folgende Zusammenstellung:

	Die benutzten Atomrefraktionen (λ_D)	gemessen von
C	2·418	EISENLOHR
H	1·100	„
O	1·643	„
N in primären aliphat. Aminen	2·322	„
N Nitrilstickstoff	3·070	„
K	5·295	G. SPACU und E. POPPER
$>S=(C)$	10·667	„ „
$(C)-S-$	10·034	„ „

[1]) KONNANIKOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **17** (1884) 157.

[2]) loc. cit.

	MR. exp.	MR. ber.	ΔMR.
$S=C=N-K$	19·849	22·146	−2·297
$N\equiv C-S-K$		20·817	−0·968

Wie man aus den experimentellen Ergebnissen ersehen kann, besitzt das Kaliumrhodanid eine Struktur, welche sich der Nitrilform sehr nähert, während die Abweichung von der Isonitrilform sehr erheblich ist. Die von uns benutzte Methode beweist daher, daß die Konstitution des Rhodanions, mindestens zum größten Teil, der Nitrilform entspricht.

Cluj (Rumänien), Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität.

Bücherschau.

E. J. B. Willey, Collisions of the Second Kind. Their Rôle in Physics and Chemistry. London: Eward Arnold & Co. 150 S. 10 sh 6 d.

Das Buch ist geschrieben für einen verhältnismäßig eng begrenzten Kreis von Lesern, die sich interessieren für die speziellen Probleme der Energieübertragung, die unter dem Begriff des Stoßes zweiter Art verstanden werden. Vertrautsein mit spektroskopischen Begriffen und Tatsachen wird vorausgesetzt. Im einzelnen werden behandelt: die Erregung der Spektren, besonders bei Zusatz von Edelgasen (30 Seiten, davon 10 Stickstoff und aktiver Stickstoff); Ionisierung durch Elektronenaustausch (15 S.); Stöße zweiter Art an festen Oberflächen (15 S.); Auslöschung von Resonanzstrahlung (25 S.) und Stöße zweiter Art bei chemischen Reaktionen (45 S., davon 10 S. thermische H_2-, O_2-Reaktion).

Es wird nicht versucht, eine theoretisch irgendwie erschöpfende Darstellung des Gebietes zu geben, vielmehr wird angestrebt, an Hand einer geeigneten Auswahl die im einzelnen so mannigfaltigen Versuchsergebnisse einigermaßen geschlossen darzustellen und die darin enthaltenen Gesetzmäßigkeiten zu besprechen. Bei der Auswahl der angeführten Versuche scheint der Verfasser nicht immer nach sachlichen, sondern auch nach persönlichen Gesichtspunkten vorgegangen zu sein. So wird die Chlorknallgasreaktion kurz behandelt und gesagt, sie wäre in ihren Einzelheiten „largely by the most admirable work of Norrish and his school analysed", während die Arbeiten Bodensteins überhaupt nicht erwähnt werden. Die Art der Darstellung ist häufig so, daß eine Heranziehung der Originalliteratur zum Verständnis unumgänglich ist.

In dem Abschnitt „Stöße zweiter Art bei chemischen Reaktionen" kommt im Rahmen eines derartigen Buches der Stoß zweiter Art häufig zu kurz weg im Vergleich zu der ausführlichen Diskussion der übrigen chemischen Vorgänge. Trotz der erwähnten kleinen Mängel wird das Buch denen wertvoll sein, die sich mit diesen Problemen vertraut machen wollen. *K. H. Geib.*

O. Bauer †, O. Kröhnke und G. Masing, Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Bd. 2: Die Korrosion von Nichteisenmetallen und deren Legierungen. Leipzig: S. Hirzel 1938. XXX und 901 S. Mit 409 Abb. Geh. 66.50 RM., geb. 69.— RM.[1]).

Der erste Abschnitt dieses Bandes enthält eine Besprechung von Methoden der Korrosionsprüfung und der Korrosionsforschung (P. Brenner). Während die theoretische Fragestellung bereits im 1. Band von G. Masing behandelt worden ist, werden hier Methoden zur Gewinnung von zahlenmäßigen Angaben über Korrosionsbeständigkeit unter den komplexen Angriffsbedingungen der Praxis besprochen (z. B. Wechseltauchversuche, Sprühversuche, Bewitterungsversuche).

In den nachfolgenden Abschnitten werden die einzelnen Nichteisenmetalle und ihre Legierungen behandelt: Kupfer und Kupferlegierungen (O. Dahl und

[1]) Besprechung von Bd. 1: Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 161.

W. Wunder), Aluminium und Aluminium-Gußlegierungen (R. Sterner-Rainer), Knetbare Aluminiumlegierungen (P. Brenner), Magnesium und Magnesiumlegierungen (W. Schmidt und W. Schultze), Blei und Bleilegierungen (M. Werner), Zink, Cadmium, Zink, Zinn (W. Wiederholt), Wolfram, Molybdän, Chrom, Nickel, Kobalt und Legierungen (W. Rohn und C. Francke), Edelmetalle (L. Nowack † und J. Spanner).

Den einzelnen Beiträgen sind kurze Angaben über allgemeine Eigenschaften, Herstellung, Verwendungszwecke, elektrochemisches Verhalten sowie Zustandsdiagramme der Legierungssysteme vorangestellt. In sehr übersichtlicher Darstellung werden anschließend die weit verstreuten Schrifttumsangaben referiert. Die einzelnen Befunde werden, soweit irgend möglich, kritisch miteinander verglichen und in die allgemeinen chemischen und physikalischen Erfahrungen eingeordnet. Eine Zerlegung praktischer Korrosionserscheinungen in eigentliche Elementarvorgänge und eine eindeutige Kennzeichnung der eigentlich geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge ist in vielen Fällen allerdings noch ein Ziel für weitere Forschungsarbeit. Der gegenwärtige Stand der Erfahrungen sowie die praktischen Folgerungen sind in einzelnen Beiträgen in kurzen Zusammenfassungen nochmals besonders hervorgehoben.

Ebenso wie der 1. Band kann auch der vorliegende 2. Band wärmstens empfohlen werden. *C. Wagner.*

Julius Meyer, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. 3. Auflage. Chemie und Technik der Gegenwart. Herausgegeben von H. Carlsohn. Band IV. Leipzig: Hirzel 1938. X, 376 S. Mit 19 Abb. und 20 Tabellen. Lwd. 15.— RM.

Das Buch von J. Meyer ist auf dem Gebiet des Gaskampfes und der chemischen Kampfstoffe das einzige, das schon eine Tradition beanspruchen darf.

Fast zwei Jahrzehnte sind seit dem Erscheinen der 1. Auflage vergangen und auch die 2. Auflage liegt bald 12 Jahre zurück. Wenn jetzt von diesem anerkannten Buch die 3. Auflage erschienen ist, so wird diese Auflage bei dem in den letzten Jahren stark gewachsenen Interesse für Fragen des Gaskampfes und der chemischen Kampfstoffe einen wesentlich breiteren Leserkreis finden.

Im ersten Teil (Allgemeiner Teil) befaßt sich der Verfasser nach einer geschichtlichen Einleitung mit den Grundlagen des Gaskampfes (d. h. den physikalischen, chemischen und physiologischen Grundlagen, den Witterungs- und Geländeverhältnissen), den Arten der Anwendung (auch von Nebel und Rauch), dem Gasschutz sowie der Zukunft des Gaskampfes. Im zweiten Teil (Chemischer Teil) sind die einzelnen Kampfstoffe beschrieben, eingeteilt in Kampfstoffe des Krieges und der Nachkriegszeit. Dieser Teil schließt mit einem Abschnitt über Erkennung und Nachweis chemischer Kampfstoffe.

Auch die vorliegende Auflage wird voll und ganz ihren Zweck einer eingehenden Einführung in das Gebiet des Gaskampfes und der Kampfstoffe erfüllen. In einzelnen Punkten insbesondere des ersten Teiles sind auch andere, von denen des Autors abweichende Ansichten geäußert worden. Einen besonders abgeschlossenen und sehr guten Einblick in die Chemie der Kampfstoffe vermittelt der rein chemische Teil des Buches. *H. Bredereck.*

Haitinger, M., Die Fluoreseenzanalyse in der Mikrochemie. Wien und Leipzig: Emil Haim & Co. 1937. VII, 192 S. 4 Abb. und 7 Tabellen. Brosch. 8.— RM.

Dieses Buch aus der Feder eines Forschers, der sich in erfolgreicher und ausgiebiger Weise auf diesem Gebiet betätigt hat, bildet eine wertvolle Ergänzung der Literatur über Fluorescenzanalyse. — Es werden in einem einleitenden Kapitel die älteren und neueren Ansichten über Fluorescenz und ihre Gesetze, in den dann folgenden Abschnitten die Hilfsmittel und Methoden der Fluorescenzanalyse, das Fluorescenzmikroskop und die Fluorometrie besprochen. Einen ziemlich breiten Raum nehmen die Anwendungen der Fluorescenzanalyse auf chemische Untersuchungen ein, an welche anschließend die Reinheitsprüfung, die Erfassungsgrenzen und die Mikroreaktionen in der tierischen und pflanzlichen Zelle behandelt werden. In einem Anhang sind weitere Arbeiten auf dem Gebiete der Mineralogie zusammengefaßt und in einem zweiten Anhang wird der Inhalt der während der Drucklegung erschienenen Publikationen kurz wiedergegeben.

Der Ref. hat bei der Durchsicht einiger Kapitel die Überzeugung gewonnen, daß diese Monographie eine sehr sorgfältige Zusammenfassung der zahlreichen Beobachtungen über das Verhalten der verschiedensten Stoffe im filtrierten ultravioletten Licht und ihre Beeinflussung (Löschung und Erregung) durch andere Stoffe bietet. Der Chemiker, der sich dieser Arbeitsmethode bedienen will, findet in diesem Buche über die mannigfaltigen Erscheinungen in den einzelnen Fällen und über allgemeine Gesichtspunkte reiche Belehrung, so daß es für die Verwertung der Fluorescenz als Hilfsmittel wissenschaftlicher Forschung ein unentbehrlicher Berater sein dürfte. *W. Böttger.*

A. Thiel, R. Strohecker und H. Patzsch, Taschenbuch für die Lebensmittelchemie, Hilfstabellen für die Arbeiten des Chemikers, Lebensmittelchemikers, Gärungschemikers, Fettchemikers, Wasserchemikers und verwandter Berufe. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1938. XI, 173 S. Leinen 8.60 RM.

Der erste Autor, A. Thiel, ist allen Naturwissenschaftlern ein alter Bekannter von dem „Küster-Thiel" (Logarithmische Rechentafeln), der jedem ein unentbehrliches Hilfsmittel ist. In Gemeinschaftsarbeit mit den bekannten Lebensmittelchemikern R. Strohecker und H. Patzsch entstand das vorliegende Taschenbuch. Was der Küster-Thiel für den Chemiker ganz allgemein ist, das wird der Thiel-Strohecker-Patzsch („T-S-P") bald für den Spezialchemiker sein. Die Autoren bringen die Tabellen für die wichtigsten Berechnungen, die erforderlich sind bei der Untersuchung von Milch, Wasser und Abwasser, Alkohol, Zucker und Extrakt, Wein und Fetten; die letzte Tabellengruppe umfaßt Daten der allgemeinen Analyse. Das Buch trägt den neuesten Forschungsergebnissen Rechnung. Es umgrenzt klar die Begriffe „Dichte" und „spezifisches Gewicht". Die Bezeichnung „spezifisches Gewicht" wird nicht benutzt, sondern dafür die eindeutige Benennung „Gewichtsverhältnis" gebraucht. Das Taschenbuch, das in kurzer, übersichtlicher Form das bringt, was der Spezialchemiker bisher in zeitraubender Arbeit aus Handbüchern und dem Original-Schrifttum zusammensuchen mußte, füllt eine längst empfundene Lücke aus und wird sich sicherlich viele Freunde erwerben. Anerkannt sei auch die solide Ausstattung des Buches, die für ein im Laboratorium täglich zu gebrauchendes Taschenbuch bedeutsam ist. *Oestermann.*

E. Müller, Chemie und Patentrecht. 2. Auflage. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1938. 154 S. Brosch. 8.— RM.

Im deutschen Patentrecht nimmt die Chemie eine besondere Stellung ein, die vom Verfasser scharf umrissen wird. Die vorliegende Darstellung ist anregend dadurch, daß Beispiele und Entscheidungen aus der Praxis herangezogen und die oft gegensätzlichen Auslegungen der bestehenden Gesetzgebung kritisch gegenübergestellt werden. Sie wird dem patentrechtlich nicht vorgebildeten, erfinderisch tätigen Chemiker von Nutzen sein. Besonderes Interesse verdienen die Abschnitte, die sich mit den Grenzgebieten der Chemie befassen.

Das klar gehaltene Inhaltsverzeichnis, die zahlreichen Randhinweise und Literaturangaben bis in die neueste Zeit machen die Broschüre zu einem kleinen Nachschlagewerk. *Rudolph.*

Berichtigung

zu der Arbeit:

Dampfdruckmessung vom Propan

von P. Harteck und R. Edse, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 220.

In der angegebenen Arbeit ist uns ein Druckfehler unterlaufen. Der Wert für den Siedepunkt des Propans muß natürlich $K_p = -42{\cdot}14 \pm 0{\cdot}01°$ C statt $-41{\cdot}14 \pm 0{\cdot}01°$ C heißen, wie auch aus der Tabelle S. 223 zu ersehen ist.

P. Harteck. R. Edse.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 38. 1200.

Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern und auf die Gleichgewichtskonstante. II.

Von

Anton Kailan und **Franz Ebeneder.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 38.)

Die kürzlich beobachtete Erscheinung, daß die Geschwindigkeiten der unkatalysierten Verseifungen der Äthylester der Essig- und der Benzoesäure durch Ersatz von gewöhnlichem durch schweres Wasser stark verringert werden, während die Gleichgewichtskonstanten praktisch unverändert bleiben, trifft auch für die Methylester dieser Säuren sowie für den normalen Propyl- und den normalen Butylester der Essigsäure zu. Die starken Schwankungen der Gleichgewichtskonstanten, die damals beim Essigsäuremethylester beobachtet wurden, erklären sich durch die Schwankungen des Verhältnisses zwischen Dampf- und Flüssigkeitsraum bei der damaligen Versuchsanordnung und lassen sich durch Gleichhalten dieses Verhältnisses bzw. durch Extrapolation auf den Dampfraum Null beseitigen.

Bei den unter obigem Titel vor Jahresfrist an dieser Stelle veröffentlichten Versuchen[1]) über die Gleichgewichtskonstanten, die man erhält, wenn man Ester mit gewöhnlichem bzw. schwerem Wasser in Jenaer Einschmelzröhren auf 205° erhitzt, konnte beim Essigsäuremethylester — im Gegensatz zu den Äthylestern dieser und der Benzoesäure — auch nach sehr langer Versuchsdauer nur eine viel zu geringe Verseifung (27·8 bis 22% bei äquimolaren Mengen) entsprechend viel zu großen Gleichgewichtskonstanten (6·8 bis 12·6) gegenüber den von Berthelot und Pean de St. Gilles und von Menschutkin bei 150° C gefundenen Werten (30·4% Verseifung entsprechend der Konstanten 5·24) beachtet werden. Dieser zunächst rätselhaft erscheinende Befund erklärt sich in einfachster Weise — wie aus den nachstehend in graphischer Darstellung mitgeteilten Versuchsreihen hervorgeht — durch die Schwankungen des Verhältnisses zwischen Dampf- und Flüssigkeitsraum in den damals benutzten Einschmelzröhrchen.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 157. Die vorliegenden Versuche sind gleichfalls von Herrn Ebeneder ausgeführt worden.

Von diesem Verhältnis hängen natürlich die Bruchteile des Esters und des Wassers ab, die sich in Dampfform befinden. Bei äquimolaren Mengen von Wasser und Methylacetat überwiegt im Dampfraum letzteres entsprechend seinem größeren Dampfdruck. Die Verseifungsgeschwindigkeit in der gasförmigen Phase ist aber viel geringer als die in der flüssigen. Dies zeigten auch Versuche, bei denen die Ester- und Wassermengen und der Rauminhalt der Einschmelzröhren so abgestimmt waren, daß sich bei 205° C alles in Dampfform befand. Durch direkte Beobachtung der so beschickten, in einem Luftthermostaten langsam auf 205° erhitzten Röhren durch ein Glasfenster mittels eines Fernrohres konnte auch tatsächlich das vollständige Verschwinden der flüssigen Phase festgestellt werden.

Solche Versuche ergaben nach 12stündigem Erhitzen nur eine Verseifung von 1·3%, nach 534 Stunden von 13% des Esters, während der Gleichgewichtskonstante 5·24, wie erwähnt, 30·41% entsprechen.

Es entziehen sich also die im Dampfraum befindlichen Mengen wegen der bedeutend kleineren Verseifungsgeschwindigkeit in der Gasphase praktisch der Reaktion und dürften bei der Berechnung der Konstanten nicht berücksichtigt werden.

Durch entsprechende Verkleinerung des Dampfraumes gelang es nun, die von MENSCHUTKIN beobachtete Gleichgewichtskonstante zu erreichen, ja sie durch Extrapolation auf den Dampfraum Null, wie die untenstehende graphische Darstellung erkennen läßt, mit $K=5{\cdot}0$ sogar noch zu unterschreiten.

Bei den folgenden Versuchsreihen wird neben K unter V das Verhältnis vom Dampf- zum Flüssigkeitsraum in dem Bombenrohr nach dem Zuschmelzen angegeben. (Das Verhältnis V wurde durch Abmessen und Abschätzen von außen bestimmt.)

Um den Dampfraum möglichst zu verkleinern und dabei doch beim Zuschmelzen Verdunstungsfehler zu vermeiden, aber auch um wegen der Parallelversuche mit schwerem Wasser nicht die Mengen vergrößern zu müssen, wurde der innere Durchmesser der Einschmelzröhren, die bei den vor Jahresfrist mitgeteilten Versuchen benutzt worden waren, von 5 bis 10 mm auf 3 mm verringert. Das Einwägen und das Herausspülen wurde dadurch natürlich bedeutend erschwert.

Die Schwankungen der K-Werte bei den früher über Essigsäure-Äthylester mitgeteilten Versuchen haben sicherlich auch ihre Hauptursache in den Schwankungen des Verhältnisses des Dampf- und

Flüssigkeitsraumes, da dieses, wie erst jetzt festgestellt wurde, wenn auch nicht ganz in dem Maße wie beim Essigsäuremethylester, aber doch beträchtlich die K-Werte beeinflußt[1]). Die damals gefundenen Werte entsprechen durchwegs dem bei den damals verwendeten Röhren im Durchschnitt vorhandenen Verhältnis V. Daß jene Werte aber doch ganz befriedigend übereinstimmten, ist darauf zurückzuführen, daß damals die Röhren nur einmalig verwendet wurden und deshalb keine großen Unterschiede im Verhältnis von Dampf- und Flüssigkeitsraum zustande kamen, während beim Essigsäuremethylester längere Einschmelzröhren, um sie mehrmals benutzen zu können, verwendet wurden. Dies führte zu den erwähnten unbefriedigenden Ergebnissen.

Die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Essigsäureäthylesters wurde unter den neuen Versuchsbedingungen mit $V = 0{\cdot}54$ wiederholt und es zeigte sich dabei, daß die Geschwindigkeit größer ist, als unter den damaligen Bedingungen gefunden wurde.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in der ersten Mitteilung: Ungefähr äquimolekulare Mengen von Ester und gewöhnlichem bzw. schwerem Wasser wurden in Jenaer Einschmelzröhrchen immer je gleich lang in einem kleinen, auf $\pm 3°$ einstellbaren Bombenofen auf 205° erhitzt. Nach t Stunden wurden die Röhrchen rasch abgekühlt, aufgesprengt und ihr Inhalt mit 0·06374 norm. Barytlauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert. (Die Versuche über Essigsäure-*n*-Propyl- und Essigsäure-*n*-Butylester wurden mit 0·08730 norm. Lauge titriert.) Der Laugenverbrauch ist unter a, die daraus berechneten Mole Säure sind unter A, die Molprozente verseiften Esters unter Prozent, die Quotienten aus den Molprodukten Ester-Wasser und Säure-Alkohol sind unter K angegeben.

Bei allen Wägungen wurde der Luftauftrieb berücksichtigt.

Die Ester waren teils Kahlbaumsche Präparate, die noch sorgfältig gereinigt worden waren, teils (*n*-Propylacetat und *n*-Butylacetat) wurden sie von dem einen von uns (Ebeneder) hergestellt: 1 Mol Alkohol und 2 Mole Eisessig wurden mit 1 Volum-% konz. Schwefelsäure 7 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsgemisch

[1]) Der diesbezügliche Unterschied überschreitet kaum die Grenzen der Meßgenauigkeit, denn die Vergrößerung der V von 0·6 auf 9·1 bzw. 9·3 vergrößert die K beim Essigsäuremethylester von 5·23 auf 8·46, also um 62%, beim Essigsäureäthylester von 3·73 auf 5·91, demnach um über 58%.

sorgfältig gewaschen, mit verdünnter Sodalösung neutralisiert, von der wässerigen Schicht getrennt und rektifiziert.

Als „gewöhnliches" Wasser wurde das destillierte Wasser des Laboratoriums nach zwei weiteren Destillationen — einmal mit KOH und $KMNO_4$, sodann mit $KHSO_4$ — aus Jenaer Glaskolben unter Benutzung von Quarzkühlern verwendet.

Das „schwere" Wasser enthielt 99·6% D_2O, $d\ 20/4 = 1{\cdot}10495$. Es wurde von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab in Oslo bezogen.

Hinsichtlich der Wirkung des Ersatzes von gewöhnlichem durch schweres Wasser können die Beobachtungen beim Äthylester der Essigsäure und der Benzoesäure auch beim essigsauren Methyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl sowie beim benzoesauren Methyl bestätigt werden.

Ausgehend von ungefähr äquimolekularen Mengen Wasser und Ester findet man folgende Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten (eingeklammert ist die Zahl der Einzelbestimmungen angegeben):

Ester		Essigsaures				Benzoesaures
		Methyl	Äthyl	*n*-Propyl	*n*-Butyl	Methyl
V		0·6	0·54	0·63	0·55	0·62
K	H_2O	5·26 (5)	3·63 (4)	3·84 (6)	3·86 (4)	4·91 (2)
	D_2O	5·20 (5)	3·56 (1)	3·79 (5)	3·84 (5)	4·93 (2)

Es besteht also hier kein die Grenzen der Meßgenauigkeit überschreitender Einfluß des Ersatzes von H_2O durch D_2O auf die Gleichgewichte.

Den Einfluß dieses Ersatzes auf die Verseifungsgeschwindigkeit bei annähernd äquimolekularen Mengen Ester und Wasser zeigen die nachstehenden Zusammenstellungen: t = Zeit in Stunden, % = Molprozent Ester verseift:

Essigsäuremethylester, $V = 0{\cdot}6$.

t		0·5	1·0	2·0	3·0	5·0	7·0	∞
%	H_2O	2·56	6·42	27·57	30·05	30·16	30·11	30·54
	D_2O	1·32	2·10	6·76	20·52	30·29	30·46	30·50

Essigsäureäthylester, $V = 0{\cdot}54$.

t		1·0	2·5	4·0	5·5	7·0	∞
%	H_2O	5·79	29·02	34·49	34·45	34·45	34·49
	D_2O	0·75	4·38	13·67	32·38	33·59	33·86

Essigsäure-*n*-Propylester, $V=0{\cdot}63$.

t		2·0	3·1	3·9	5·5	7·0	∞
%	H_2O	7·19	29·18	33·28	33·50	33·58	33·79
	D_2O	1·80	5·51	10·54	26·00	33·37	33·75

Essigsäure-*n*-Butylester, $V=0{\cdot}55$.

t		1·7	3·0	4·0	5·5	7·0	∞
%	H_2O	12·57	33·19	33·24	33·84	33·80	33·80
	D_2O	3·20	8·67	11·24	30·01	33·86	33·81

Benzoesäuremethylester, $V=5{\cdot}0$.

t		5·0	16·0	24·1	35·0	49·0	60·3
%	H_2O	4·30	28·00	28·50	29·50	29·90	29·80
	D_2O	2·40	18·10	25·00	29·36	29·96	30·10

Der stark verzögernde Einfluß des Ersatzes von gewöhnlichem durch schweres Wasser auf die Esterverseifung ohne Katalysator ist unverkennbar und bestätigt, wie schon in der ersten Mitteilung ausgeführt worden ist, die BONHOEFFERsche Theorie, daß nur bei Vorliegen eines Vorgleichgewichtes der Ersatz von H_2O durch D_2O beschleunigt, dagegen verzögert, wenn, wie hier, kein Vorgleichgewicht vorhanden ist.

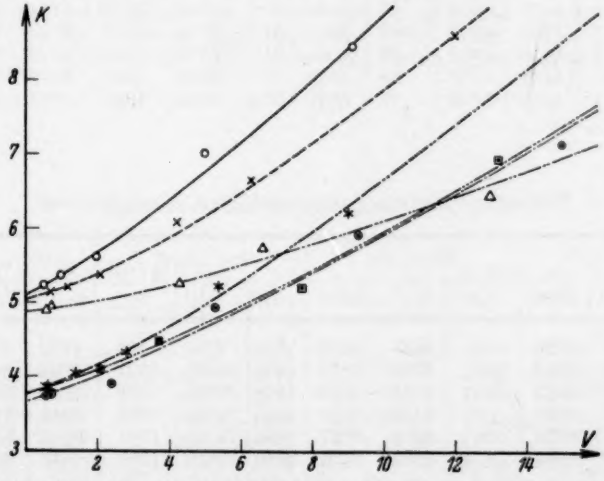


Fig. 1. Abhängigkeit der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten K vom Verhältnis V zwischen Dampf- und Flüssigkeitsraum.

○——— Essigsäuremethylester + H_2O. ⊡—·—· Essigsäure-*n*-Propylester + H_2O.
×– – – – Essigsäuremethylester + D_2O. *———· Essigsäure-*n*-Butylester + H_2O.
⊙—·—· Essigsäureäthylester + H_2O. △– ·– · Benzoesäuremethylester + H_2O.

Verseifung von Essigsäuremethylester bei 205° C.

(Ungefähr äquimolekulare Mengen H_2O bzw. D_2O.)

Gramm · 10^4			Mole · 10^6			t	a	$A \cdot 10^6$	%	K	V
D_2O	H_2O	Ester	D_2O	H_2O	Ester						
—	1253	5187	—	6955	7005	0·5	2·80	179	2·56	—	0·6
—	1260	5180	—	6994	6995	1·0	7·05	449	6·42	—	0·6
—	1265	5196	—	7022	7017	2·0	30·34	1934	27·57	—	0·6
—	1271	5222	—	7055	7052	3·0	33·25	2119	30·05	(5·42)	0·6
—	1263	5180	—	7011	6995	5·0	33·10	2109	30·16	(5·39)	0·6
—	1261	5190	—	7000	7009	7·0	33·11	2110	30·11	(5·38)	0·6
—	1270	5180	—	7050	6995	29·5	33·51	2136	30·54	5·23	0·6
1391	6	5180	6955	33	6995	0·5	1·45	92	1·32	—	0·6
1408	6	5195	7040	33	7016	1·0	2·30	147	2·10	—	0·6
1403	6	5185	7015	33	7002	2·0	7·42	473	6·76	—	0·6
1400	6	5198	7000	33	7020	3·0	22·60	1440	20·52	—	0·6
1392	6	5180	6960	33	6995	5·0	33·25	2119	30·29	(5·29)	0·6
1407	6	5190	7035	33	7009	7·0	33·50	2135	30·46	(5·27)	0·6
1390	6	5170	6950	33	6982	29·5	33·40	3129	30·50	(5·19)	0·6
					Gleichgewichte:						
—	1270	5180	—	7050	6995	29·5	33·51	2136	30·54	5·23	0·6
—	1261	5186	—	7000	7002	31·5	33·37	2127	30·38	5·25	0·6
—	1086	4445	—	6028	6003	31·5	28·65	1826	30·42	5·26	0·6
—	1080	4437	—	5995	5992	31·5	28·45	1813	30·26	5·32	0·6
—	1088	4441	—	6039	5997	31·5	28·72	1830	30·52	5·24	0·6
1390	6	5170	6950	33	6982	29·5	33·40	2129	30·50	5·19	0·6
1395	6	5184	6975	33	7001	31·5	33·55	2138	30·54	5·18	0·6
1192	5	4446	5960	28	6004	31·5	28·70	1829	30·46	5·19	0·6
1195	5	4442	5975	28	5999	31·5	28·68	1828	30·47	5·21	0·6
1207	5	4488	6035	28	6061	31·5	29·95	1845	30·44	5·22	0·6

Verseifung von Essigsäureäthylester bei 205° C.

Gramm · 10^4			Mole · 10^6			t	a	$A \cdot 10^6$	%	K	V
D_2O	H_2O	Ester	D_2O	H_2O	Ester						
—	945	4620	—	5245	5250	1·0	4·77	304	5·79	—	0·52
—	950	4617	—	5273	5246	2·5	23·89	1522	29·02	—	0·60
—	952	4613	—	5284	5242	4·0	28·37	1808	34·49	3·65	0·55
—	943	4598	—	5234	5225	5·5	28·25	1800	34·45	3·63	0·56
—	946	4600	—	5251	5227	7·0	28·26	1801	34·45	3·64	0·55
—	939	4594	—	5212	5220	25·0	28·25	1800	34·49	3·60	0·52
1042	4	4600	5210	22	5227	1·0	0·62	39	0·75	—	0·54
1044	4	4609	5220	22	5238	2·5	3·60	230	4·38	—	0·58
1048	4	4625	5236	22	5256	4·0	11·27	719	13·67	—	0·59
1049	4	4614	5245	22	5243	4·5	26·64	1698	32·38	—	0·51
1042	4	4620	5210	22	5250	7·0	27·67	1763	33·59	(3·89)	0·54
1052	4	4642	5260	22	5275	25·0	28·68	1828	33·86	3·56	0·53

Verseifung von Essigsäure-*n*-Propylester bei 205° C.

Gramm · 10^4			Mole · 10^6			t	a	$A \cdot 10^6$	%	K	V
D_2O	H_2O	Ester	D_2O	H_2O	Ester						
—	1546	8748	—	8582	8570	2·0	7·06	616	7·19	—	0·63
—	1341	7597	—	7444	7442	3·1	24·88	2172	29·18	—	0·60
—	1538	8738	—	8537	8560	3·9	32·63	2849	33·28	—	0·60
—	1341	7600	—	7444	7445	5·5	28·57	2494	33·50	(3·94)	0·62
—	1538	8740	—	8537	8562	7·0	32·93	2875	33·58	(3·90)	0·60
—	1546	8742	—	8582	8564	30·2	33·15	2894	33·79	3·85	0·63
1503	6	7732	7515	33	7574	2·0	1·56	136	1·80	—	0·60
1310	5	6732	6550	28	6595	3·1	4·16	363	5·51	—	0·62
1507	6	7728	7535	33	7571	3·9	9·14	798	10·54	—	0·60
1302	5	6726	6505	28	6589	5·5	19·62	1713	26·00	—	0·61
1505	6	7730	7525	33	7572	7·0	28·95	2527	33·37	(3·97)	0·60
1503	6	7730	7515	33	7572	30·2	29·28	2556	33·75	3·83	0·60
				Gleichgewichte:							
—	1546	8742	—	8582	8564	30·2	33·15	2894	33·79	3·85	0·63
—	1539	8732	—	8543	8554	40·0	33·05	2885	33·73	3·85	0·63
—	1341	7603	—	7444	7448	40·2	28·86	2520	33·84	3·82	0·63
—	1343	7598	—	7454	7443	40·2	28·83	2517	33·81	3·84	0·63
—	1336	7603	—	7416	7448	48·2	28·70	2505	33·64	3·86	0·63
—	1349	7605	—	7488	7450	40·2	28·93	2526	33·90	3·83	0·63
1509	6	7733	7545	33	7575	40·0	29·47	2573	33·97	3·78	0·60
1306	5	6740	6530	28	6603	40·2	25·60	2235	33·85	3·78	0·64
1298	5	6734	6490	28	6597	40·2	25·49	2225	33·73	3·79	0·63
1304	5	6724	6520	28	6587	40·2	25·51	2227	33·81	3·80	0·61
1310	5	6732	6550	28	6595	48·2	25·55	2231	33·82	3·81	0·63

Verseifung von Essigsäure-*n*-Butylester bei 205° C.

Gramm · 10^4			Mole · 10^6			t	a	$A \cdot 10^6$	%	K	V
D_2O	H_2O	Ester	D_2O	H_2O	Ester						
—	817	5264	—	4535	4534	1·7	6·53	570	12·57	—	0·50
—	752	4870	—	4174	4195	3·0	15·95	1392	33·19	(4·02)	0·48
—	897	5797	—	4979	4993	4·0	19·01	1659	33·24	(4·02)	0·48
—	814	5217	—	4518	4494	5·5	17·42	1521	33·84	3·85	0·48
—	813	5223	—	4513	4499	7·0	17·42	1521	33·80	3·85	0·47
—	812	5227	—	4507	4502	30·0	17·43	1522	33·80	3·84	0·57
891	4	5226	4455	22	4501	1·7	1·65	144	3·20	—	0·50
900	4	5239	4500	22	4513	3·0	4·48	391	8·67	—	0·60
896	4	5221	4480	22	4497	4·0	5·79	505	11·24	—	0·55
902	4	5215	4510	22	4492	5·5	15·44	1348	30·01	—	0·50
894	4	5222	4470	22	4498	7·0	17·45	1523	33·86	3·81	0·50
893	4	5217	4465	22	4494	30·0	17·40	1519	33·81	3·83	0·55

Verseifung von Essigsäure-*n*-Butylester bei 205° C (Fortsetzung).

Gramm · 10^4			Mole · 10^6			t	a	$A \cdot 10^6$	%	K	V
D_2O	H_2O	Ester	D_2O	H_2O	Ester						
Gleichgewichte:											
—	812	5227	—	4507	4502	30·0	17·43	1522	33·80	3·84	0·57
—	811	5226	—	4502	4501	35·7	17·40	1519	33·75	3·86	0·60
—	807	5215	—	4479	4492	40·0	17·30	1510	33·62	3·88	0·56
—	813	5220	—	4513	4496	40·0	17·39	1518	33·76	3·87	0·56
893	4	5217	4465	22	4494	30·0	17·40	1519	33·81	3·83	0·55
892	4	5216	4460	22	4493	35·7	17·38	1517	33·77	3·83	0·59
891	4	5218	4455	22	4494	40·0	17·36	1515	33·72	3·84	0·50
899	4	5214	4495	22	4491	40·0	17·44	1522	33·90	3·84	0·50
896	4	5216	4480	22	4493	40·0	17·40	1519	33·81	3·84	0·51

Verseifung von Benzoesäuremethylester bei 205° C.

Gramm · 10^4			Mole · 10^6			t	a	$A \cdot 10^6$	%	K	V
D_2O	H_2O	Ester	D_2O	H_2O	Ester						
—	905	6796	—	5024	4995	5·0	3·36	214	4·30	—	5·0
—	910	6875	—	5051	5053	16·0	22·05	1405	28·00	—	5·0
—	903	6824	—	5012	5016	24·1	22·55	1437	28·50	—	5·0
—	905	6802	—	5024	4999	35·0	23·10	1472	29·50	(5·78)	5·0
—	907	6846	—	5035	5032	49·0	23·46	1495	29·90	5·62	5·0
—	905	6831	—	5024	5021	60·3	23·40	1491	29·80	5·61	5·0
—	700	5305	—	3886	3899	60·0	18·95	1208	30·57	4·94	0·65
—	603	4606	—	3347	3385	68·5	16·45	1048	30·97	4·89	0·6
983	20	6797	4915	110	4995	5·0	1·87	119	2·40	—	5·0
990	20	6868	4950	110	5048	16·0	14·20	905	18·10	—	5·0
979	20	6802	4895	110	4999	24·1	19·66	1253	25·00	—	5·0
981	20	6810	4905	110	5005	35·0	23·07	1470	29·36	(5·8)	5·0
978	20	6786	4890	110	4987	49·0	23·50	1498	29·96	5·45	5·0
981	20	6802	4905	110	4999	60·3	23·60	1504	30·10	5·43	5·0
765	3	5259	3840	17	3865	60·0	18·75	1195	30·92	4·95	0·65
674	3	4600	3370	17	3381	68·5	16·51	1052	31·11	4·91	0·6

Die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aliphatischen Halogenverbindungen.

(Fortsetzung.)

Von

Konstanty Hrynakowski und Maria Szmyt.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 38.)

Es wurden die Zweistoffsysteme von Nitrobenzol mit Chlorderivaten des Methans untersucht. Die Aufnahme ihrer Kristallisationsdiagramme ergab:

I. System Nitrobenzol—Methylenchlorid: Eutektikum bei —97·2° mit 9 Gew.-% Nitrobenzol.

II. System Nitrobenzol—Trichlormethan: Eutektikum bei —71·0° mit 18·5 Gew.-% Nitrobenzol.

III. System Nitrobenzol—Tetrachlorkohlenstoff: Eutektikum bei —34·5° mit 15·5% Gew.-% Nitrobenzol.

Aus dem Verhältnis der idealen — nach der Gleichung von LE CHATELIER berechneten — zur praktisch erhaltenen Kristallisationskurve geht hervor, daß mit Zunahme der Anzahl von Chloratomen im Molekül die Affinität des Methanderivats zum Nitrobenzol wächst; während im System mit Methylenchlorid nur makroskopische Mischbarkeit auftritt, ist im System mit Trichlormethan die Löslichkeit fast ideal, mit Tetrachlorkohlenstoff werden stöchiometrisch nicht definierte Assoziationskomplexe gebildet.

Als Fortsetzung unserer Arbeiten über die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit organischen Komponenten enthält die vorliegende Mitteilung die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Kristallisationsdiagramme von Zweistoffsystemen mit Nitrobenzol, die als zweite Komponente eine aliphatische Halogenverbindung enthalten. Wir berichteten zuletzt über das Verhalten von Nitrobenzol in Systemen mit aromatischen Chlorverbindungen[1]), wobei keinerlei Affinität der Chlor- zur Nitrogruppe nachgewiesen werden konnte. Die Bildung einer Molekülverbindung von Nitrobenzol mit Trichlorphenol wurde auf eine Feldwirkung des Trichlorphenols und Dipolassoziation zurückgeführt. In den hier behandelten Systemen besteht die zweite Komponente aus einer aliphatischen

[1]) K. HRYNAKOWSKI und M. SZMYT, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 110.

Chlorverbindung mit zunehmender Anzahl von Chloratomen im Molekül, und zwar handelt es sich um die Systeme:

I. Nitrobenzol—Methylenchlorid.
II. Nitrobenzol—Trichlormethan.
III. Nitrobenzol—Tetrachlorkohlenstoff.

Für die Untersuchungen wurde die Methode der thermischen Analyse verwandt, wobei die Messungen in einem Luftthermostat ausgeführt wurden, der sich in einem Dewargefäß mit flüssiger Luft befand. Die Genauigkeit der Temperaturmessungen oberhalb $-50°$ C betrug $\pm 0{\cdot}5°$, bei tieferen Temperaturen $\pm 1°$, wobei ein Kältethermometer benutzt wurde. Die Kalibrierung dieses Thermometers erfolgte durch Feststellung folgender Fixpunkte:

1. Schmelzpunkt von Tetrachlorkohlenstoff ($-23°$).

2. Schmelzpunkt von Trichlormethan, frisch aus Chloralhydrat mit Kalilauge hergestellt und im verdunkelten Raum überdestilliert ($-63°$).

3. Schmelzpunkt von wasserfreiem Chlorwasserstoff ($-114°$).

Die Schmelzpunkte der durch fraktionierte Destillation gereinigten Substanzen sowie ihre elektrischen Momente sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Stoff	Bruttoformel	Schmelzpunkt ° C	Elektrisches Moment · 10^{18}
Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$	+ 5·9	3·93[1])
Methylenchlorid	$CH_2 \cdot Cl_2$	−96·5	1·59[2])
Trichlormethan	$CH \cdot Cl_3$	−63·0	0·95[2])
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	−23·0	0·0[2])

I. System: Nitrobenzol—Methylenchlorid.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt, nach der das Kristallisationsdiagramm (Fig. 1) gezeichnet wurde. Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt mit $-97{\cdot}2°$ und 9·0 Gew.-% (6·4 Mol-%) Nitrobenzol schneiden.

[1]) Pöltz, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 351. [2]) R. Sänger, Physik. Z. **27** (1926) 556.

Tabelle 2.
Nitrobenzol—Methylenchlorid.
(Beobachter:
Herr WITOLD MANIKOWSKI.)

Gew.-% Nitrobenzol	Temp. d. Beginnes der Krist. °C	Temp. d. II. Haltep. °C
—	— 96·5	—
4·5	— 96·7	— 97·5
10	— 88·6	— 98·0
15	— 64·0	— 98·5
22	— 36·3	— 97·5
39	— 14·5	— 97·2
59·1	— 2·4	—
69·8	— 1·3	—
80	+ 1·6	—
89	+ 3·5	—
100	+ 5·9	—

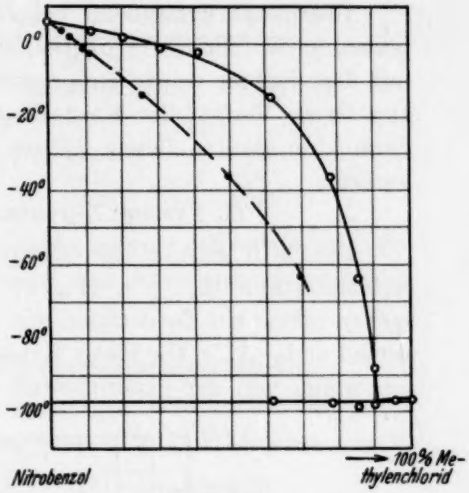


Fig. 1.

Der ideale Verlauf der Kristallisationskurve von Nitrobenzol, berechnet gemäß der Gleichung von LE CHATELIER[1]), ist als gestrichelte Kurve in Fig. 1 dargestellt. Die experimentell erhaltene Kristallisationskurve des Nitrobenzols weicht von der theoretischen stark ab.

Tabelle 2a.

Δt	Mol-% Nitrobenz. theor. x	Mol-% Nitrobenz. exp. a	x/a
2·4	95·81	84·32	1·136
4·3	92·55	73·39	1·261
7·2	87·72	61·45	1·428
8·3	85·92	49·91	1·722
20·4	67·69	30·60	2·212
42·2	41·41	16·28	2·544
69·9	23·21	10·85	2·139

Tabelle 2a enthält die Aktivitätskoeffizienten, berechnet aus dem Molenverhältnis x (ideal)/a (exper.). Die Aktivitätskoeffizienten wachsen mit zunehmender Konzentration von Methylenchlorid rasch an; ihr maximaler Wert beträgt 2·544.

[1]) LE CHATELIERsche Gleichung: $\ln x = -\frac{L}{R T_0} \cdot \frac{\Delta T}{T}$; L = molare Schmelzwärme der reinen Komponente; T_0 = absolute Schmelztemperatur der reinen Komponente; T = absolute Schmelztemperatur der Mischung; T = Schmelzpunkterniedrigung.

Überhaupt entstanden bei Zusammengeben der beiden Komponenten zwei flüssige Schichten, und erst durch mehrmaliges Mischen mit dem Rührer wurde eine optisch homogene Flüssigkeit erhalten. Der flache Verlauf der Kristallisationskurve des Nitrobenzols weist darauf hin, daß in diesem System nur makroskopische Mischbarkeit vorliegt.

II. System: Nitrobenzol—Trichlormethan.

Tabelle 3 enthält die experimentellen Daten, nach denen das Kristallisationsdiagramm (Fig. 2) gezeichnet wurde. Die Komponenten bilden ein Eutektikum mit 18·5 Gew.-% (18·05 Mol-%) Nitrobenzol und −71°. Die ideale Kristallisationskurve unterscheidet sich nur wenig von der experimentellen und die Aktivitätskoeffizienten

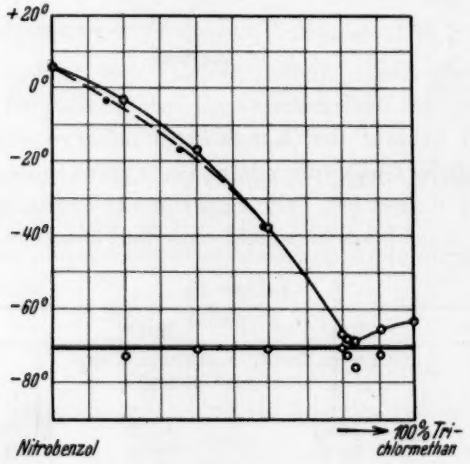


Fig. 2.

Tabelle 3. Nitrobenzol—Trichlormethan.
(Beobachter: Herr Witold Mizgalsky.)

Gew.-% Nitrobenzol	Temp. d. Beginnes der Krist. ° C	Temp. d. II. Haltep. ° C
—	−63·0	—
9·3	−65·5	−72·8
16·5	−68·2	−75·5
18·6	−68·0	−73·0
20	−66·7	−71·5
40	−38·2	−72·8
60	−17·0	−71·0
80	− 3·3	−73·0
100	+ 5·9	—

Tabelle 3a.

Δt	Mol-% Nitrobenz. theor. x	Mol-% Nitrobenz. exp. a	x/a
9·2	84·47	79·54	1·062
22·9	64·24	59·28	1·083
44·1	39·51	39·29	1·006

(Tabelle 3a) liegen um Eins. Daraus geht hervor, daß entweder molekulare Löslichkeit vorliegt oder auch der Assoziationsgrad beider Komponenten sehr ähnlich ist.

III. System: Nitrobenzol—Tetrachlorkohlenstoff.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt, nach der das Diagramm (Fig. 3) gezeichnet wurde.

Tabelle 4. Nitrobenzol—Tetrachlorkohlenstoff.
(Beobachter: Herr Witold Mizgalsky.)

Gew.-% Nitrobenzol	Temp. d. Beginnes der Krist. ° C	Temp. d. II. Haltep. ° C
0	−23·0	—
11·1	−34·1	−34·5
19·3	−31·6	−34·5
28·7	−24·1	−35·0
40·0	−17·8	—
58·7	− 8·9	−34·8
70·0	− 3·0	—
74·0	− 2·2	—
76·2	− 0·9	—
80·0	+ 0·3	—
85·0	+ 1·8	—
87·5	+ 2·8	—
91·0	+ 4·0	—
100	+ 5·9	—

Tabelle 4a.

Δt	Mol-% Nitrobenz. theor. x	Mol-% Nitrobenz. exp. a	x/a
1·9	96·68	92·67	1·043
3·1	94·58	89·74	1·054
4·1	92·87	87·62	1·060
5·6	90·36	83·33	1·084
6·8	88·37	80·02	1·104
8·1	86·24	78·05	1·105
8·9	84·96	74·47	1·141
14·8	75·78	63·97	1·185
23·7	63·17	45·45	1·390
30·0	55·09	33·47	1·307

Die Gleichgewichtskurve fest-flüssig besteht danach aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt bei 15·5 Gew.-% (18·6 Mol-%) Nitrobenzol und −34·5° schneiden.

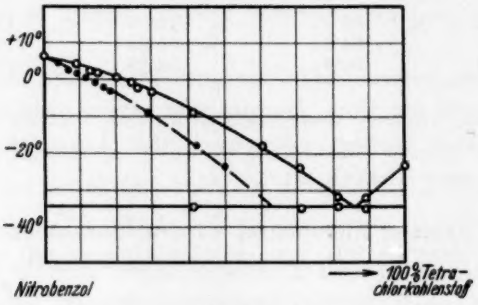


Fig. 3.

Nach einer früheren Untersuchung von J. LINARD[1]) treten in diesem System zwei unkongruent schmelzende Molekülverbindungen auf, und zwar eine bei 40 Mol-% (34·8 Gew.-%) Nitrobenzol mit der Umwandlungstemperatur −21°, die zweite bei 80 Mol-% (76·2 Gew.-%) Nitrobenzol mit der Umwandlungstemperatur −7·5°. Trotz wiederholter Aufnahme der Erstarrungskurven im Konzentrationsbereich von 76·2 bis 91 Gew.-% Nitrobenzol unter häufigem Mischen mit dem Rührer und Impfen mit vorgekühlten Kriställchen gelang es uns nicht, bei −7·5° einen Haltepunkt der Temperatur, dem Umwandlungspunkt entsprechend, zu erfassen. Zwar konnte die eigentliche Erstarrungtemperatur der Mischungen wegen des großen Überschusses an Nitrobenzol nicht festgestellt werden, bei −7·5° waren die betreffenden Proben jedoch noch nicht erhärtet. Was die Verbindung mit 40 Mol-% Nitrobenzol anbetrifft, so konnten wir auch in diesem Falle keine Umwandlungstemperatur bei −21° feststellen. In der Probe mit 58·7 Gew.-% Nitrobenzol beobachteten wir noch deutlich einen Haltepunkt der Temperatur bei −34·8°. Leider sind in der Arbeit von J. LINARD keine experimentellen Daten angegeben, die wir zu Vergleichszwecken heranziehen könnten — unsere Untersuchungen weisen nur auf das Auftreten von mechanischen Gemengen mit Eutektikum hin.

Die Aktivitätskoeffizienten (Tabelle 4a) betragen über Eins und wachsen mit zunehmender Konzentration von Tetrachlorkohlenstoff an.

Diskussion der Ergebnisse.

Die drei hier behandelten Zweistoffsysteme mit Nitrobenzol enthalten als zweite Komponente eine Halogenverbindung mit zunehmender Anzahl von Chloratomen.

[1]) J. LINARD, Bull. Soc. chim. Belgique **34** (1925) 383.

Im System Nitrobenzol—Methylenchlorid findet nur makroskopische Mischbarkeit statt, wie aus der geringen Erniedrigung der Kristallisationstemperaturen des Nitrobenzols bei verhältnismäßig großen Beimengungen von Methylenchlorid hervorgeht.

Die zu hohen Kristallisationstemperaturen und Hang zur Entmischung werden nach J. TIMMERMANS[1]) in Zweistoffsystemen von Halogenverbindungen mit Nitroderivaten häufig angetroffen; die Ursache hierfür ist unter anderem die Neigung der Nitrokörper zur Polymerisation.

Die Berechnung des Assoziationsfaktors C aus der absoluten Siedetemperatur T nach der Gleichung von LONGINESCU[2]) ergibt für Nitrobenzol den Wert $C = 43{\cdot}64$, was auf Assoziation hinweist, — für Methylenchlorid beträgt $C = 34{\cdot}20$. (Werte von 25 bis 35 erhält man bei nichtassoziierten Substanzen[2])).

Im System Nitrobenzol—Trichlormethan stimmt die ideale mit der praktisch erhaltenen Kristallisationskurve fast überein. Nach kryoskopischen Messungen von G. AMPOLA und E. CARLINFANTI[3]), die das Verhalten von Nitrobenzol als Lösungsmittel untersuchten, ergibt Trichlormethan in Nitrobenzol normale Werte, ist also nicht assoziiert. (Der Assoziationsfaktor C für Trichlormethan beträgt $30{\cdot}5$.) Die Aktivitätskoeffizienten im Konzentrationsbereich der primären Kristallisation von Nitrobenzol weisen Werte sehr nahe der Einheit auf, daraus folgt: 1. daß die beiden Komponenten miteinander ideale Lösungen bilden, 2. daß Trichlormethan auf Nitrobenzol desassoziierend wirkt.

Im System Nitrobenzol—Tetrachlorkohlenstoff fällt die Kristallisationskurve des Nitrobenzols mit zunehmender Konzentration von Tetrachlorkohlenstoff gleichmäßig ab — dabei wachsen jedoch die Aktivitätskoeffizienten langsam an, was auf Wechselwirkungen der Moleküle in konzentrierten Lösungen hinweist.

Diese Wechselwirkungen beider Komponenten wurden auch durch Messungen der Dipolmomente festgestellt. Das elektrische Moment des Nitrobenzols in Tetrachlorkohlenstoff beträgt $3{\cdot}97$[4]) (vgl. Tabelle 1); solche Änderungen des Dipolmomentes können auf

[1]) J. TIMMERMANS, Les solutions concentrées. Paris 1936. S. 243. [2]) K. HRYNAKOWSKI, H. STASZEWSKI und M. SZMYT, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 304. [3]) G. AMPOLA und E. CARLINFANTI, Chem. Zbl. **1** (1896) 352. [4]) H. F. MÜLLER, Physik. Z. **34** (1933) 689.

die Bildung von zeitweiligen Assoziationskomplexen zurückgeführt werden. Das Auftreten von stöchiometrisch definierten Molekülverbindungen muß jedoch an Hand des erhaltenen Kristallisationsdiagrammes verneint werden.

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, daß mit Zunahme der Anzahl von Chloratomen im Molekül der drei hier behandelten Methanderivate auch ihre Affinität zum Nitrobenzol zunimmt — während mit Methylenchlorid nur makroskopische Mischbarkeit auftritt, ist die Löslichkeit von Trichlormethan fast ideal, mit Tetrachlorkohlenstoff werden Assoziationskomplexe gebildet; stöchiometrisch definierte Molekülverbindungen wurden nicht festgestellt.

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Poznań.

Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische. II. Teil.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 38.)

Die Gleichgewichte mit Mischkristallbildung der Komponenten und Schmelzpunktminimum werden näher untersucht und in Fig. 6 zusammengefaßt.

In der früheren Abhandlung[1]) ist der in der Überschrift angegebene Typus behandelt worden unter der Annahme, daß die Komponenten ein Eutektikum miteinander bilden. Noch beachtenswerter ist das Verhalten, wenn beide Komponenten isomorph sind und ein Schmelzpunktminimum miteinander bilden. Auch dieser Fall wird wirklich vorkommen. Einige organische Gemische, die voraussichtlich das im folgenden auseinandergesetzte Verhalten zeigen werden, sind in der früheren Mitteilung vermerkt. Die Untersuchung soll in gleicher Art und mit gleichartigen Abbildungen wie in dem früheren Fall durchgeführt werden.

II. Dampfdruckmaximum und Schmelzpunktminimum.

Werden Gemische irgendwelchen Mischungsverhältnisses aus Flüssig—Dampf von der genannten Art abgekühlt, so muß bei bestimmter Temperatur einmal als feste Phase ein Mischkristall auftreten. Es bilden sich alsdann monovariante Gleichgewichte Fest + Flüssig + Dampfförmig. Die Druck-Temperaturbeziehungen dieses Gleichgewichtes müssen ein Temperaturminimum und Dampfdruckmaximum aufweisen. Die P-T-Kurve des monovarianten Gleichgewichtes hat also eine Form, wie es die Kurve $ACDEMB$ der Fig. 1 angibt. Die Punkte A und B sind die Tripelpunkte der reinen Komponenten. Der Einfachheit halber ist auch hier wie im anderen Falle angenommen, daß der Schmelzpunkt mit dem Druck keine Veränderung erfährt: Die Schmelzkurven Ab und Be sind alsdann senkrechte Geraden. Die Siedekurven Ac und Bf liegen in

[1]) Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 177 bis 185.

der Figur nicht weit voneinander, wie es für binäre Systeme mit Dampfdruckmaxima das übliche ist. Ei ist die P-T-Kurve dieser Maxima, die naturgemäß in einem Punkte (E) der Kurve des monovarianten Gleichgewichtes Fest + Flüssig + Dampfförmig beginnt. Die Minimumschmelzkurve Ch, die als senkrechte Gerade wie Ab und Be gezeichnet ist, beginnt ebenfalls in einem Punkte (C) der monovarianten Gleichgewichtskurve. Haben Flüssigkeitsgemische zweier

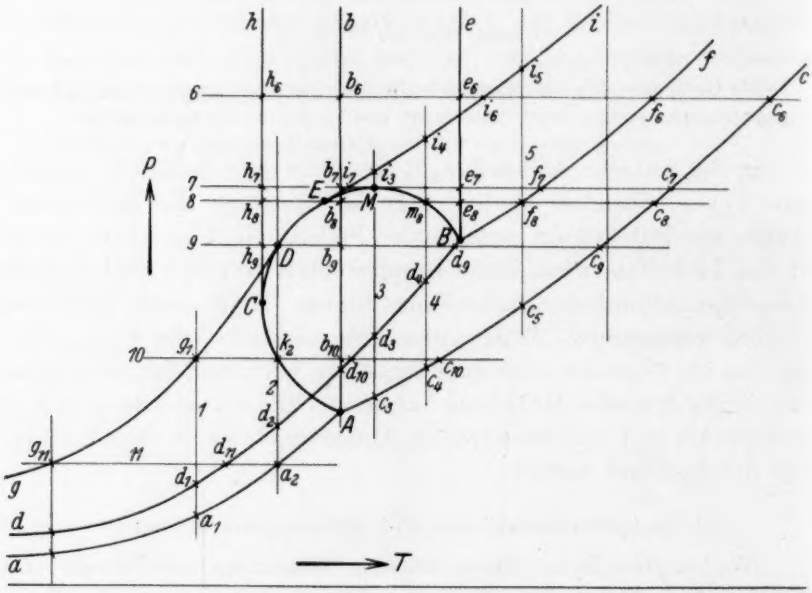


Fig. 1. Druck-Temperaturdiagramm eines binären Systems isomorpher Körper mit Schmelzpunktminimum, wenn die flüssigen und festen Gemische Dampfdruckmaxima zeigen.

Körper ein Dampfdruckmaximum, so werden es auch die Gemische der festen isomorphen Komponenten haben. Es ergibt sich damit in der P-T-Darstellung eine Dampfdruckmaximumkurve der festen Gemische Dg mit D auf der Kurve des monovarianten Gleichgewichtes als Anfangspunkt. Auf dieser liegen also drei besondere Punkte E, D, C, die alle einem Gleichgewichte Fest + Flüssig + Dampfförmig zugehören, doch mit der Besonderheit, daß E dem Gleichgewichte Fest + (Flüssig = Dampfförmig), D dem Gleichgewichte Flüssig + (Fest = Dampfförmig) und C dem Gleichgewichte (Fest = Flüssig) + Dampf-

förmig entspricht[1]). Das Gleichwerden von je zwei Phasen ihrer Zusammensetzung nach kann in der P-T-Darstellung nicht zum Ausdruck kommen, sondern nur in Darstellungen, die auch das Mischungsverhältnis mit berücksichtigen. In Fig. 1 ist auf der Kurve des monovarianten Gleichgewichtes noch der Druckmaximumpunkt M zu beachten. Dieser entspricht aber einem Gleichgewichte Fest + Flüssig + Dampfförmig mit drei verschieden zusammengesetzten Phasen, im Gegensatz zu E, wo das Flüssige und Dampfförmige gleiche Zusammensetzung haben. Um die Beziehungen mit den folgenden Darstellungen zum Ausdruck zu bringen, sind verschiedene Senkrechte und Waagerechte in Fig. 1 gezogen und deren Schnittpunkte mit den angegebenen Kurven bezeichnet. Diese Bezeichnung findet sich in den anderen Figuren gleichartig wieder.

Die Fig. 2 bezieht sich auf Temperatur und Mischungsverhältnis des Systems. Die zwischen den Punkten A und B verlaufenden drei Kurven der monovarianten Gleichgewichte sind für Fest: $AK'_{10}(C'C'')(D'D''')E'M'm'_8B$, für Flüssig: $AK''_{10}(C'C'')D''(E''E''')M''m''_8B$ und für Dampfförmig: $AK'''_{10}C'''(D'D''')(E''E''')M'''m'''_8B$. Die Gleichgewichte, die in Fig. 1 durch die Punkte C, D und E dargestellt, werden hier durch drei Waagerechte $(C'C'')-C'''$, $D''-(D'D''')$ und $(E''E''')-E'$ wiedergegeben. Im ersten Falle ist Fest und Flüssig gleichartig zusammengesetzt ($C'=C'''$), im zweiten Fest und Dampfförmig ($D'=D'''$) und im dritten Flüssig und Dampfförmig ($E''=E'''$). Der Punkt M des maximalen Dampfdruckes des monovarianten Gleichgewichtes in der P-T-Darstellung ergibt hier eine Gerade $M'''M''M'$, ist also in dieser Darstellung mit der Temperatur als Ordinate nicht wie in Fig. 1 vor anderen Punkten des Gleichgewichtes Fest + Flüssig + Dampfförmig besonders ausgezeichnet. Die Gemische des Gleichgewichtes Flüssig — Dampfförmig, die gleich zusammengesetzt sind, sind durch die Kurve $(E''E''')i_7i_5$ und die von Fest — Flüssig, bei denen Fest = Flüssig ist, durch $(D'D''')g_1g_2$ wiedergegeben. Die geringe Änderung in der Zusammensetzung mit der Temperatur kommt durch die schiefe Lage der fast geraden Kurven zum Ausdruck. Da der Schmelzpunkt sich nach der Annahme nicht mit dem Druck ändern soll, schrumpft die Kurve des Gleichgewichtes Fest — Flüssig, wo Fest = Flüssig ist, in den Punkt $(C'C'')$ zusammen.

[1]) Die Auffassung von Vogel im zweiten Bande des Handbuches der Metallphysik, S. 195, wonach ein Gleichgewicht Fest = Flüssig = Dampfförmig, also identischer Zusammensetzung der drei Phasen auftreten soll, ist nicht richtig.

Bei Übertragung der Gleichgewichte für verschiedene Drucke ergeben sich Zustandsbilder, deren charakteristische Teile in Fig. 3 noch besonders unter Verschiebung der Temperatur dargestellt sind. Die T-X-Darstellungen, die aus der P-T-Fig. 1 für hohen und

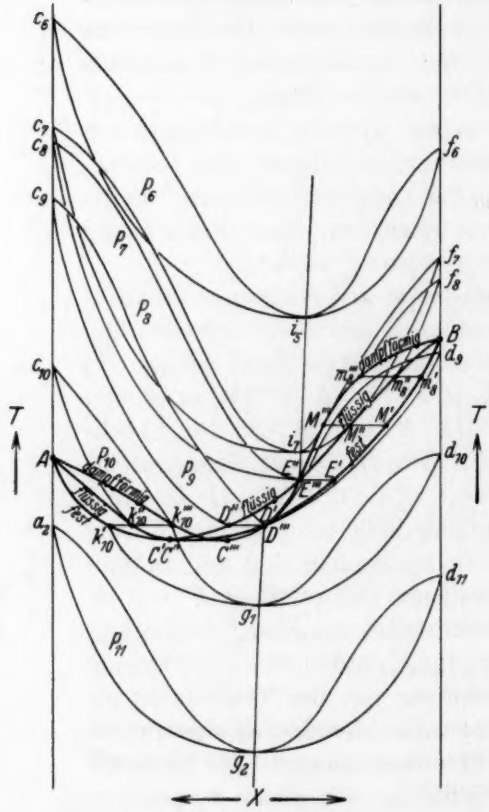


Fig. 2.

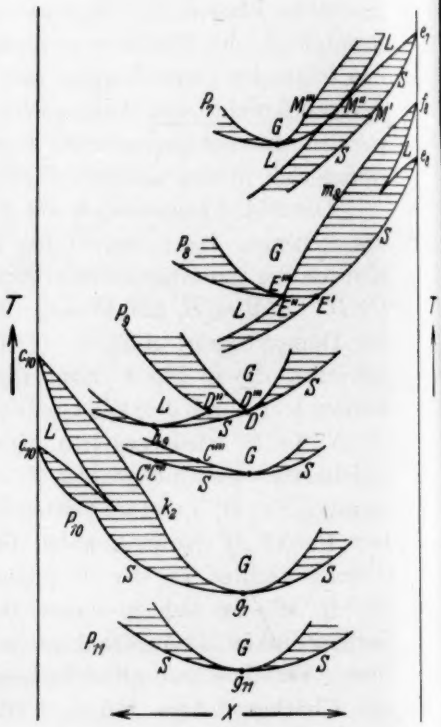


Fig. 3.

Die Darstellung der Beziehungen Fest — Flüssig — Dampfförmig in bezug auf Temperatur und Mischungsverhältnis für isomorphe binäre Gemische mit Schmelzpunktminimum und Siedepunktminima der flüssigen und festen Gemische.

tiefen Druck P_6 und P_{11} folgen, sind einfach. Die Bilder geben das Verhalten für Schmelzen und Verdampfen isomorpher Gemische mit Temperaturminima. Von diesen ist in der Fig. 3 nur das für P_{11} noch einmal vermerkt. Die Fig. 3 gibt außerdem für die Drucke P_7, P_8, P_9 und P_{10} die Teile des Zustandsbildes wieder, die besonders zu

beachten sind. Zwischen P_9 und P_{10} ist noch das Bild eingeschoben für den Dampfdruck im monovarianten Gleichgewicht (Fest = Flüssig) + Dampfförmig, ausgedrückt durch $(C'C'')-C'''$. Beim Maximumdruck P_7 des monovarianten Gleichgewichtes gibt es, wie die oberste Figur der Fig. 3 anzeigt, ein Gleichgewicht zwischen Dampfförmig — Flüssig und eines für Flüssig — Fest, wobei die beiden Kurven für Flüssig sich in M'' berühren. Das Gebiet für Flüssig (L) erweitert sich bei diesem Druck P_7 mit steigender und mit sinkender Temperatur vom Punkt M'' aus. Bei tieferen Drucken bilden sich zwei getrennte Gebiete für Flüssig, indem sich ein Gleichgewicht Dampfförmig — Fest ($G-S$) einschiebt. Sinkt der Druck auf P_8, so ergibt sich in der zugehörigen Figur ein Punkt $(E''E''')$. In diese Spitze laufen die Grenzkurven des Gleichgewichtes $G-L$ aus, so daß sich die Gebiete für Dampfförmig (G) und Flüssig (L) in diesem Punkte berühren. Sinkt der Druck bis P_9, so ergibt sich das dafür vermerkte Gleichgewicht. Es berühren sich jetzt die Gebiete für Dampfförmig (G) und Fest (S) im Punkte $(D'''D')$. Das Gleichgewicht Flüssig — Fest hat in h_9 eine Minimumtemperatur. Das darunter angegebene Gleichgewicht bezieht sich auf den Druck, bei welchem (Fest = Flüssig) + Dampfförmig vorkommt. Das Gebiet des Flüssigen ist in den Punkt $(C'C'')$ zusammengeschrumpft. Für P_{10} gibt es auf der linken Seite der Figur noch ein besonderes Gebiet für Flüssig, da sich noch ein zweites Gleichgewicht Fest + Flüssig + Dampfförmig herausbildet. Bei P_{11}, dem tieferen Druck, findet sich nur noch das Gleichgewicht Fest — Dampfförmig.

Ähnlich wie die Beziehungen zwischen Mischungsverhältnis und Temperatur lassen sich auch Zustandsbilder zwischen Mischungsverhältnis und Druck konstruieren. Diese beziehen sich in der P-T-Darstellung der Fig. 1 auf Waagerechte und sind in Fig. 4 wiedergegeben. Das Dreiphasengleichgewicht ist durch die drei Kurven $AC'''(D'D''')(E''E''')M'''B$ für Dampfförmig, $A(C'C''')D''(E''E''')M''B$ für Flüssig und $A(C'C''')(D'D''')E'M'B$ für Fest ausgedrückt. Die Kurven durchschneiden sich in drei Punkten $(C'C''')$, $(D'D''')$ und $(E''E''')$, die sich auf die alsdann gleiche Zusammensetzung Fest = Flüssig, Fest = Dampfförmig und Flüssig = Dampfförmig des monovarianten Gleichgewichtes Fest + Flüssig + Dampfförmig beziehen. Von dem Punkte $(E''E''')$ erstreckt sich nach oben eine etwas geneigte Kurve $(E''E''')i_3i_4i_5$ mit Punkten, in denen das Gleichgewicht Flüssig — Dampfförmig gleichzusammengesetzte Phasen enthält. Ähnlich erstreckt sich nach unten von $(D'D''')$ aus die Kurve

$(D'D''')g_1$ für das Gleichgewicht Fest—Dampfförmig für die Gemische gleichzusammengesetzter fester und dampfförmiger Phasen. Das Gleichgewicht Fest—Flüssig, wobei Fest = Flüssig ist, schrumpft, da es als druckunabhängig angenommen wurde, in den Punkt $(C'C'')$ zusammen. Die Maxima der drei Kurven für die drei Phasen des monovarianten Gleichgewichtes liegen bei demselben Druck in M''', M'' und M' auf einer Horizontalen.

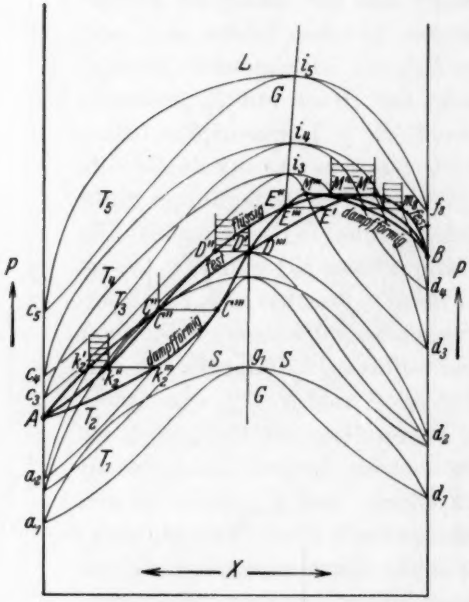


Fig. 4.

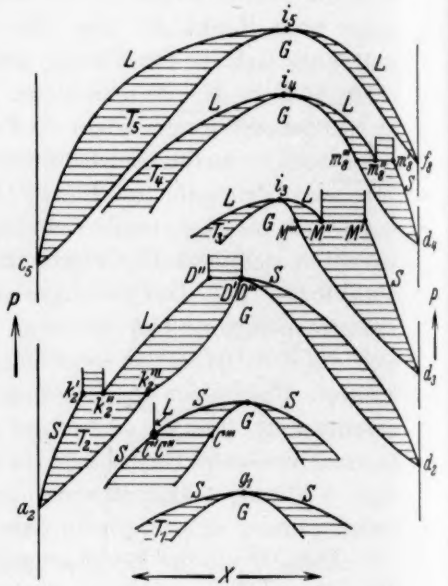


Fig. 5.

Die Darstellung der Beziehungen Fest—Flüssig—Dampfförmig in bezug auf Druck- und Mischungsverhältnis für binäre isomorphe Gemische mit Schmelzpunktminimum und Dampfdruckmaxima der flüssigen und festen Gemische.

In der Fig. 5 sind einige Gleichgewichte für bestimmte Temperaturen, um ihre Besonderheit deutlich zu machen, noch besonders wiedergegeben, wobei der Druckmaßstab gegenüber Fig. 4 verschoben ist. In der Fig. 5 sind die Darstellungen für höchste Temperatur T_5 und tiefste T_1 einander ähnlich. Die obere bezieht sich auf das Verdampfen von Flüssigkeitsgemischen bei Druckerniedrigung, die untere auf das fester isomorpher Gemische. Bei beiden findet sich ein Druckmaximum i_5 und g_1, das sich auf das Gleichgewicht bezieht, in dem die beiden Phasen gleich zusammengesetzt sind. Das Zustandsbild für

T_3 bezieht sich auf den Druck, in welchem das monovariante Gleichgewicht ein Druckmaximum besitzt. Es zeigt sich, daß dieses qualitativ nicht anders ist als das Bild für die höhere Temperatur T_4, in dem auch noch ein Gleichgewicht Fest—Flüssig—Gasförmig vorkommt. Beide enthalten Druckmaxima für das Gleichgewicht Flüssig = Gasförmig. Mit sinkender Temperatur verändert sich das Zustandsbild, indem sich das Gebiet für Fest auf der rechten Seite vergrößert. Bei T_2 fällt der Punkt $(D'D''')$ für Fest und Dampfförmig des monovarianten Gleichgewichtes zusammen und die Gebiete für Fest und Dampfförmig berühren sich in diesem Punkte. Ein weiteres monovariantes Gleichgewicht findet sich für diese Temperatur T_2 bei dem Drucke K_2, so daß jetzt auch auf der linken Seite feste Phasen auftreten. Mit weiter sinkender Temperatur vergrößern sich die Gebiete für Fest und fließen bei $(C'C''')$ zusammen. Das Gebiet für Flüssig ist gerade verschwunden, indem es zu einer Senkrechten oberhalb $(C'C''')$ zusammengeschrumpft ist. Das Zustandsbild unterscheidet sich praktisch nicht von dem darunterstehenden, das für die tiefere Temperatur T_1 gilt.

Die drei gegebenen Darstellungen für die Beziehungen von je zwei der Größen: Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis lassen sich zu einer räumlichen vereinigen, ebenso wie dieses in der früheren Abhandlung bei Vorkommen eines Eutektikums geschehen ist. Die Fig. 6 gibt dieses perspektivisch dargestellt wieder. Sie zeigt die eigentümlichen drei Kurven für Fest, für Flüssig und für Dampfförmig des monovarianten Gleichgewichtes zwischen den invarianten Punkten A und B der reinen Stoffe. Die Kurven maximalen Dampfdruckes $(E'E'')i_5$ für Flüssig = Dampfförmig und $g(D'D''')$ für Fest = Dampfförmig lassen das Verhalten in bezug auf die drei Veränderlichen gut erkennen. Auch der Minimumschmelzpunkt Fest = Flüssig kommt in dieser Darstellung $(C''C''')h$ gut zum Ausdruck. Von den übrigen Gleichgewichten sind die vom Maximumdruck M nach links und rechts ausgehenden für Dampfförmig—Fest und Dampfförmig—Flüssig, die sich bis $m'—m'''$ und $n'—n'''$ erstrecken, hervorgehoben. Nach oben läuft von $M''—M'''$ bis $o''—o'''$ die Darstellung des Gleichgewichtes Fest—Flüssig. In der körperlichen Darstellung gibt es drei Körper, die durch die drei Kurven des monovarianten Gleichgewichtes miteinander zusammenhängen. Diese drei Körper für Dampfförmig, für Fest und für Flüssig werden durch Gebiete, die sich auf Gemische zweier Phasen beziehen, getrennt. Diese drei Körper enthalten jeder eine Kurve, in der sich

die Gebiete der einfachen Körper Fest, Flüssig, Dampfförmig unmittelbar berühren. Von besonderer Art ist der Körper für Dampfförmig mit zwei Maximalkurven des Druckes, eine g-$(D'''\,D')$ für das Gleich-

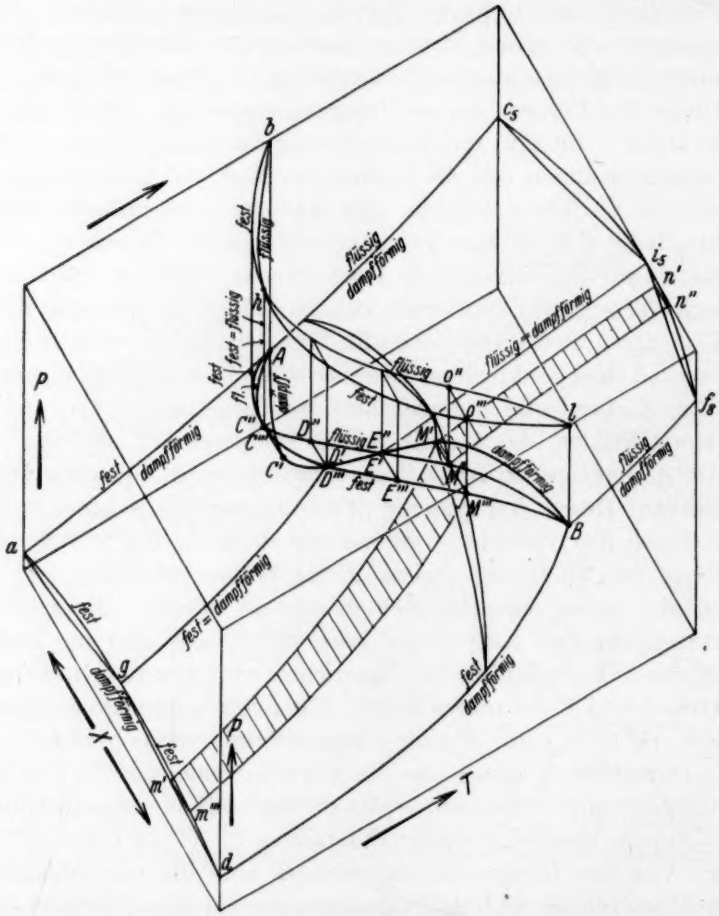


Fig. 6. Perspektivische Darstellung der Beziehungen in bezug auf Druck-Temperatur-Mischungsverhältnis von Fest — Flüssig — Gasförmig für binäre isomorphe Gemische mit Schmelzpunktminimum und Dampfdruckmaxima der flüssigen und festen Gemische.

gewicht Fest = Dampfförmig und eine $(E''\,E''')$-i_s für Flüssig = Dampfförmig. Die beiden nach oben gebogenen Flächen, die den Körper nach oben hin abgrenzen, berühren sich in der Kurve für Dampfförmig des monovarianten Gleichgewichtes Fest — Flüssig — Dampfförmig.

Viscositätsmessungen an homologen Esterreihen mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen von THORPE und ROGER.

Von

O. Albert.

(Aus dem Technologischen Institut der Universität Wien.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 8. 38.)

An einer Reihe homologer Ester wurden Viscositätsmessungen bei 20°, 25°, 100° und 180° C durchgeführt. Die Ergebnisse wurden besonders im Hinblick auf die Zusammenhänge mit dem Molekulargewicht und der Temperatur diskutiert. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurde die Beziehung von THORPE und ROGER überprüft und ihre Anwendungsmöglichkeit auch für höhermolekulare Substanzen festgestellt.

Im allgemeinen sind bei Messungen an homologen Reihen mehr die physikalischen Größen mit additiven Eigenschaften von Interesse, bisweilen aber auch solche, bei welchen die konstitutiven Merkmale, wie bei der Viscosität, mehr in den Vordergrund treten. Bei dieser hat es nun trotz des Hervortretens der konstitutiven Merkmale nicht an Versuchen gefehlt, auch additive Beziehungen aufzustellen. Da jedoch die Beziehungen zwischen der Viscosität und der Konstitution bei gleichen Temperaturen nur sehr unklar zum Ausdruck kommen, so wurde vorgeschlagen, für solche Vergleiche jene von Substanz zu Substanz verschiedene Temperatur zu nehmen, bei der die Temperatur-Viscositäts-Kurven die gleiche Neigung haben[1]). Bei solchen Temperaturen, bei denen der Temperatureinfluß überall annähernd gleich groß ist, sollten sich additive Beziehungen für die molekulare Viscosität, das ist $\eta(Mv)^{2/3}$, ergeben. Um diese Beziehungen zu überprüfen, war es daher notwendig, die Temperaturabhängigkeit der Viscosität recht genau zu messen.

Das Viscosimeter war ein Strömungsviscosimeter nach OSTWALD mit einer 1 m langen, schlangenförmigen Kapillare und wurde von A. KAILAN und W. MELZER beschrieben[2]).

[1]) THORPE und ROGER, Philos. Trans. Roy. Soc. London **185** (1894) 397.

[2]) A. KAILAN und W. MELZER, Mh. Chem. **69** (1936) 377ff. (vgl. die Figur dortselbst).

Die Länge der Kapillare wurde mit einem durchgeführten Faden gemessen. Das Volumen wurde durch Auswägung mit Quecksilber bestimmt. Die Höhe wurde gemessen und der Radius der Kapillare aus den ermittelten Werten und durch Eichung mit Wasser aus dessen bekannter Viscosität errechnet.

Da nun die Beobachtungen an homologen Reihen sehr häufig an der Schwierigkeit scheitern, die einzelnen Glieder einer solchen Reihe genügend rein zu erhalten, wurden für die vorliegenden Untersuchungen homologe Esterreihen herangezogen, da man im allgemeinen Ester leichter rein herzustellen vermag.

Die Messungen wurden an den homologen Reihen der Ester der Nonyl-, Nonylen-, Öl- und Zimtsäure ausgeführt. Folgende Tabellen zeigen die verwendeten Substanzen, die Werte für die

Tabelle 1.

Substanz	$\eta \cdot 10^2$ bei 20°	$\eta \cdot 10^2$ bei 25°	$\eta \cdot 10^2$ bei 100°	$\eta \cdot 10^2$ bei 180°
Ölsäure	36·560	29·354	4·136	1·336
Ölsaures Methyl	6·829	5·420	1·480	0·6727
„ Äthyl	7·411	6·062	1·602	0·7032
„ *n*-Propyl	8·351	6·870	1·750	0·7476
„ *n*-Butyl	9·751	7·910	1·911	0·8020
„ *n*-Amyl	11·503	9·128	2·100	0·8690
Nonylensäure	13·530	11·213	2·104	0·7590
Nonylensaures Methyl	2·735	2·274	0·7862	0·3688
„ Äthyl	3·202	2·410	0·9002	0·3941
„ *n*-Propyl	4·421	3·046	1·1170	0·4344
Nonylsäure	8·082	7·071	1·563	0·6088
Nonylsaures Methyl	1·722	1·500	0·5925	0·3400
„ Äthyl	1·913	1·728	0·6288	0·3568
„ *n*-Propyl	2·350	2·035	0·7186	0·3770
Zimtsaures Äthyl	8·308	6·588	1·266	0·5595
„ *n*-Propyl	11·890	9·681	1·515	0·6375
„ *n*-Butyl	12·083	9·869	1·585	0·6660
„ *n*-Amyl	12·396	10·110	1·668	0·6942
„ *n*-Hexyl	12·803	10·510	1·745	0·7215
„ Methyl	—	—	1·264	0·5192
„ Phenyl	—	—	2·740	0·8802
„ Benzyl	—	—	2·965	1·019
„ Phenyl-Äthyl	—	—	3·283	1·182
„ *o*-Kresyl	—	—	6·147	1·426
„ *m*-Kresyl	—	—	4·333	1·420
„ *p*-Kresyl	—	—	—	1·208
„ *o*-Chlorphenyl	—	—	6·523	1·495
„ *m*-Chlorphenyl	—	—	4·710	1·377
„ *p*-Chlorphenyl	—	—	—	1·059
Zimtsäure	—	—	—	1·594

Tabelle 2.

Substanz	Molarrefraktion (*D*-Linie)		Molardispersion $H_\beta - H_\alpha$	
	gef.	ber.	gef.	ber.
Ölsäure	86·270	86·390	1·477	1·544
Ölsaures Methyl	91·294	91·126	1·510	1·614
„ Äthyl	95·916	95·744	1·808	1·684
„ *n*-Propyl	100·510	100·362	1·970	1·754
„ *n*-Butyl	105·126	104·980	1·750	1·824
„ *n*-Amyl	109·76	109·56	1·830	1·894
Nonylensäure	45·913	44·830	0·949	0·792
Nonylensaures Methyl	50·600	49·566	1·049	0·862
„ Äthyl	55·301	54·184	1·050	1·032
„ *n*-Propyl	59·919	58·802	1·123	1·098
Nonylsäure	45·318	45·296	0·690	0·700
Nonylsaures Methyl	49·820	50·032	0·756	0·770
„ Äthyl	54·654	54·650	0·804	0·840
„ *n*-Propyl	59·170	59·268	0·883	0·910
Zimtsaures Äthyl	54·330	50·583	2·319	1·166
„ *n*-Propyl	58·940	55·201	2·350	1·236
„ *n*-Butyl	63·561	59·819	2·481	1·306
„ *n*-Amyl	68·324	64·437	2·463	1·376
„ *n*-Hexyl	73·191	69·055	2·602	1·444

Tabelle 3.

Substanz	Spezifische Gewichte			
	20°	25°	100°	180°
Ölsäure	0·89350	0·89024	0·8401	0·7860
Ölsaures Methyl	0·87622	0·87265	0·8184	0·7592
„ Äthyl	0·87196	0·86858	0·8152	0·7581
„ *n*-Propyl	0·86900	0·86566	0·8100	0·7487
„ *n*-Butyl	0·86801	0·86380	0·8005	0·7330
„ *n*-Amyl	0·86752	0·86321	0·7854	0·7048
Nonylensäure	0·92801	0·92564	0·8650	0·8037
Nonylensaures Methyl	0·91398	0·91084	0·8435	0·7734
„ Äthyl	0·90750	0·90301	0·8400	0·7720
„ *n*-Propyl	0·90552	0·90230	0·8370	0·7692
Nonylsäure	0·90574	0·90246	0·8443	0·7826
Nonylsaures Methyl	0·87694	0·87326	0·8084	0·7390
„ Äthyl	0·86494	0·86110	0·7985	0·7310
„ *n*-Propyl	0·86408	0·86012	0·7981	0·7305

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Substanz	Spezifische Gewichte			
	20°	25°	100°	180°
Zimtsaures Äthyl	1·0485	1·0451	0·9762	0·9065
„ *n*-Propyl	1·0331	1·0293	0·9554	0·8996
„ *n*-Butyl	1·0173	1·0134	0·9526	0·8847
„ *n*-Amyl	0·99500	0·99165	0·9285	0·8620
„ *n*-Hexyl	0·97070	0·96840	0·9005	0·8260
„ Methyl	—	—	1·0153	0·9437
„ Phenyl	—	—	1·0650	1·0026
„ Benzyl	—	—	1·0497	0·9869
„ Phenyl-Äthyl	—	—	1·0302	0·9664
„ *o*-Kresyl	—	—	1·0514	0·9874
„ *m*-Kresyl	—	—	1·0335	0·9911
„ *p*-Kresyl	—	—	—	0·9828
„ *o*-Chlorphenyl	—	—	1·1542	1·0860
„ *m*-Chlorphenyl	—	—	1·1541	1·0876
„ *p*-Chlorphenyl	—	—	—	1·0270
Zimtsäure	—	—	—	1·0270

Viscositäten, die spezifischen Gewichte und die zur Überprüfung des Reinheitsgrades vorgenommenen Messungen der Refraktion bzw. Dispersion.

Die Temperaturabhängigkeit der Viscositäten zeigen beispielsweise Fig. 1 und 2.

Viele Autoren haben versucht, eine für alle Flüssigkeiten gültige Formel, die die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur wiedergibt, aufzustellen. So J. Grätz[1]), M. P. de Heen[2]), Slotte[3]) und andere mehr. Schon die große Verschiedenheit ihrer Formeln zeigt, daß jede Substanz sich anders mit der Temperatur verhält und solche Formeln nur in einem kleinen Bereich Gültigkeit besitzen. Da diese Beziehungen zwischen Viscosität und Temperatur meist recht kompliziert sind, ist es zu begrüßen, daß E. C. Bingham[4]) erstmalig eine einfachere Beziehung zwischen der Fluidität, das ist $\varphi = 1/\eta$ und der Temperatur aufstellte, die er durch die lineare Gleichung ausdrückte:

$$T = A\varphi + c$$

(wobei T die absolute Temperatur, A und c Konstanten bedeuten).

[1]) J. Grätz, Wied. Ann. **34** (1888) 25. [2]) M. P. de Heen, Bull. Acad. roy. Belg. (3) **7** (1884) 248. [3]) Slotte, Wied. Ann. **20** (1883) 257, 557. [4]) E. C. Bingham, Ann. chem. J. **40** (1908) 277.

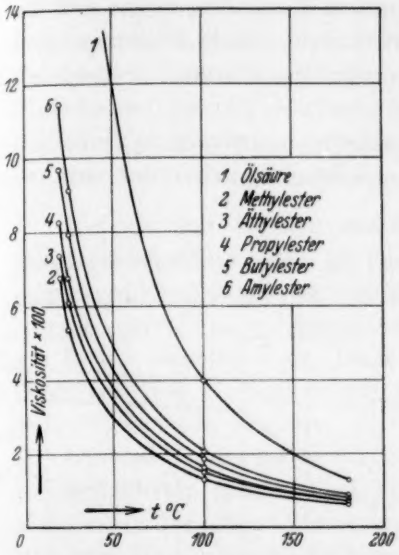


Fig. 1. Temperatur-Viscositäts-Kurven der Ölsäure und Ölsäureester.

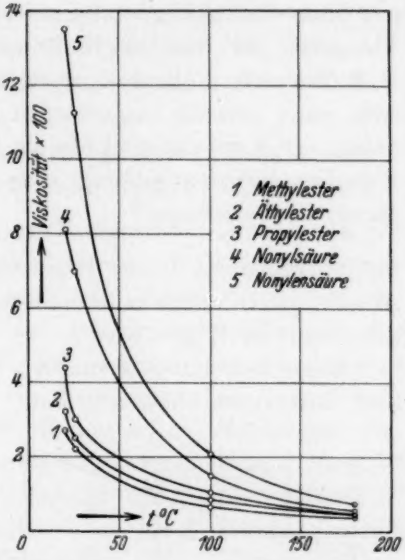


Fig. 2. Temperatur-Viscositäts-Kurven der Nonylsäure, Nonylensäure und der Nonylensäureester.

Tatsächlich entsprechen die Fluiditäten bei etwas höheren Temperaturen dieser linearen Beziehung, wie wir z. B. aus dem Verlauf der Fluiditäten der Nonylsäureester und Nonylsäure ersehen können (Fig. 3).

Für assoziierte Flüssigkeiten gilt erst bei höherer Temperatur annähernd diese lineare Abhängigkeit (Nonylsäure).

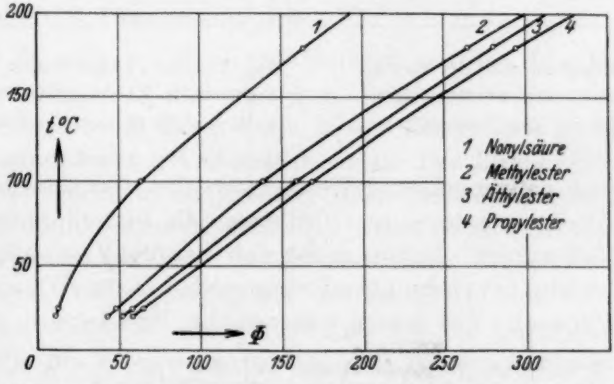


Fig. 3. Temperatur-Fluiditäts-Kurven der Nonylsäure und Nonylsäureester.

Eine direkte Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Viscosität ist von A. E. Dunstan[5]) bzw. A. E. Dunstan und F. B. Thole[6]) in homologen Reihen studiert worden. Es ergeben sich, wenn man die Logarithmen der absoluten Viscositäten als Ordinaten, die Molekulargewichte als Abszissen in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem aufträgt, Gerade, welche die erwähnten Autoren durch die Beziehung

$$M = a + b \log \eta$$

formuliert haben. In der Regel weisen die ersten Glieder jeder Reihe Abweichungen auf, was beispielsweise aus den folgenden Bildern klar ersichtlich ist (Fig. 4 und 5).

Diese Beziehung ist natürlich temperaturabhängig. Man

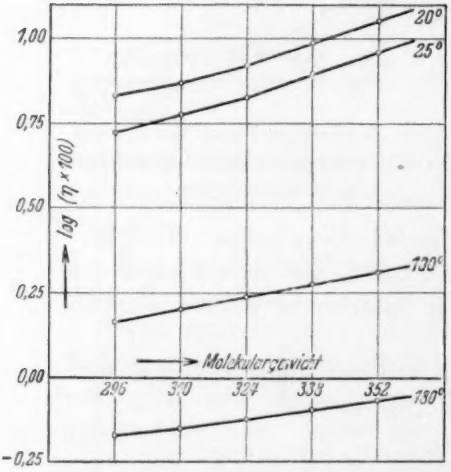


Fig. 4. Der Logarithmus der Viscositäten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bei den Ölsäureestern.

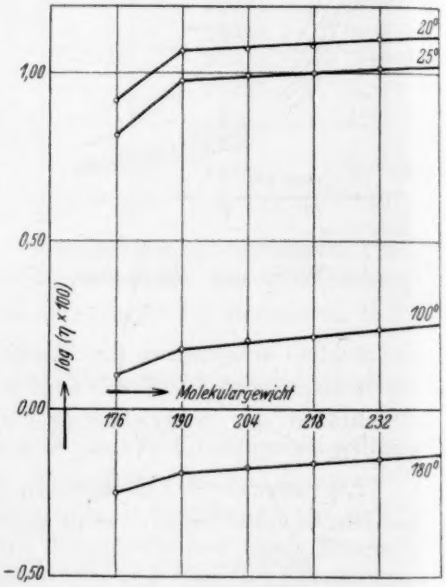


Fig. 5. Der Logarithmus der Viscositäten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bei den Zimtsäureestern.

sieht deutlich, daß die einzelnen Werte desto näher einer Geraden liegen, je höher die Temperaturen sind, bei denen die Viscositätsmessungen durchgeführt wurden. Daraus ergibt sich, daß die Viscositäten beim Siedepunkt (also bei einem übereinstimmenden Zustand) wahrscheinlich additiv sind. Viel besser kommen die Beziehungen zwischen

[1]) A. E. Dunstan, Z. physik. Chem. **56** (1906) 370. [2]) A. E. Dunstan und F. B. Thole, J. Chim. physique **7** (1909) 205.

der Viscosität und der Konstitution beim Vergleich bei jenen von Substanz zu Substanz verschiedenen Temperaturen, bei denen die Temperatur-Viscositäts-Kurven die gleiche Neigung haben, zum Ausdruck.

Anwendung der Beziehungen von Thorpe und Roger auf die Viscositätsmessungen an den homologen Esterreihen.

Um die von Thorpe und Roger aufgestellte Additivität der molaren Viscosität an den homologen Esterreihen zu überprüfen, war es, wie schon erwähnt, notwendig, aus den Temperatur-Viscositäts-Kurven jene Punkte herauszunehmen, bei denen die Neigung der η, t-Kurve dieselbe war. Diese Punkte wurden auf graphischem Wege ermittelt, und zwar wurde ein Neigungswinkel, dessen Tangens $= 0{\cdot}0000987$, gewählt, da für diesen schon Messungen von Thorpe und Roger selbst an anderen Substanzen vorlagen, und es von besonderem Interesse war, zu sehen, ob die von den genannten Autoren aufgestellten Atomkonstanten auch bei Verbindungen mit größerem Molekulargewicht brauchbar sind.

Es ist selbstverständlich, worauf auch von den verschiedensten Autoren wiederholt hingewiesen wurde, daß diese Beziehungen bei assoziierten Substanzen (freie Säure, Alkohol usw.) nicht gut stimmen können. Diese Tatsache kommt auch, wie aus der weiter unten folgenden Tabelle ersichtlich ist, durch meine Messungen zum Ausdruck. Die folgende Tabelle zeigt nun die nach obiger Methode bei der konstanten Neigung von $0{\cdot}0000987$ gemessenen Werte für die molekulare Viscosität neben den aus den Atomkonstanten berechneten. Endlich ist auch noch in der jeweiligen homologen Reihe der Zuwachs je CH_2-Gruppe angegeben.

Der Zuwachs je CH_2-Gruppe beträgt, aus den Atomkonstanten berechnet, 232 im Mittel mit einer Fehlergrenze von etwa 20%. Man sieht also, daß diese Werte in den Esterreihen innerhalb der Fehlergrenzen recht gut übereinstimmen. Der Einfluß der Doppelbindung wird bei dem Vergleich der Werte für die Ester der Nonylen- und Nonylsäure besonders ersichtlich. Die Differenz der molekularen Viscositäten bei gleichen Gliedern der Reihen der gesättigten und ungesättigten Säure, vermindert um die Werte der zwei Wasserstoffatome, sollte das „Inkrement" 92 für die Doppelbindung ergeben. Für die Esterreihen der Nonylen- und der Nonylsäure findet man aber den wesentlich geringeren Wert von 48 im Mittel. Die

Tabelle 4. Tangens des Neigungswinkels 0·0000987. $\eta \cdot (Mv)^{2/3} \cdot 10^4$.

Substanz	gef.	$d(CH_2)$	ber.
Ölsäure	5089		4798
Ölsaures Methyl	5116	231	5030
„ Äthyl	5347	235	5262
„ *n*-Propyl	5582	255	5494
„ *n*-Butyl	5837	225	5726
„ *n*-Amyl	6062		5958
Nonylsäure	3000		2790
Nonylsaures Methyl	2876	231	2814
„ Äthyl	3107	221	3046
„ *n*-Propyl	3328		3278
Nonylensäure	2959		2710
Nonylensaures Methyl	2751	244	2734
„ Äthyl	2995	189	2966
„ *n*-Propyl	3184		3198
Zimtsaures Propyl	3276	212	3251
„ Butyl	3488	226	3483
„ Amyl	3714	294	3715
„ Hexyl	4008		3947

Erklärung hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß die verhältnismäßig lange Säurekette den Einfluß der Doppelbindung im Vergleich zu den von THORPE und ROGER gemessenen Substanzen (Isopren und Diallyl) stark herabmindern. Dies ist wieder ein Beispiel dafür, daß bei der Viscosität trotz allem die konstitutiven Einflüsse eine maßgebende Rolle spielen.

Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Werte der Zimtsäureester schien wegen des Einflusses des Benzolringes von Wichtigkeit. Man sieht, daß die Berechnung des Phenylrestes aus 6 *C* und 5 *H*, drei Doppelbindungen und eine Ringbindung mit den gemessenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen durchaus übereinstimmt.

Da nach THORPE und ROGER auch das Verhältnis der, bei zwar verschiedenen Temperaturen, aber bei gleicher Neigung gemessenen Viscositäten, ein konstantes sein muß, wurde auch diese Beziehung überprüft und zwar bei einer Neigung von 0·000600 und 0·0000987. Es ergeben sich folgende Werte, die aus der Tabelle zu entnehmen sind.

Tabelle 5.

Substanz	η_1/η_2
Ölsaures Methyl	2·80
„ Äthyl	2·80
„ *n*-Propyl	2·80
„ *n*-Butyl	2·80
„ *n*-Amyl	2·80
Zimtsaures *n*-Propyl	2·84
„ *n*-Butyl	2·84
„ *n*-Amyl	2·84
„ *n*-Hexyl	2·84
Ölsäure	3·40
Nonylsäure	3·40
Nonylensäure	3·40

Hieraus ist zu ersehen, daß diese Beziehung bei den Estern wirklich eine konstante ist. Bei den freien Säuren fallen infolge der erwähnten Assoziation die Werte heraus, sind jedoch im Vergleich der Säuren untereinander ebenfalls konstant.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Kailan für seine wertvollen Anregungen und für seine weitestgehenden Förderungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Bücherschau.

Max Haitinger, Fluorescenzmikroskopie. Ihre Anwendung in der Histologie und Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. VIII, 108 S. 36 Abb. im Text und auf 4 Tafeln. Kart. 10.80 RM.

Dieses Buch von HAITINGER will werben und zwar für eine Forschungsrichtung, die zweifellos große Bedeutung und Aussichten hat, bisher aber immer nur gelegentlich, bzw. von nur wenigen, angewandt worden ist. Um es gleich vorwegzunehmen: diese Absicht der Werbung wird in idealer Weise erfüllt. Man legt das Buch wohl kaum aus der Hand, ohne jeder für sich die Anwendungsmöglichkeiten der Fluorescenzmikroskopie auf das eigene Gebiet zu überprüfen und dabei in diesem oder jenem Sinne wertvollste Anregungen zu erfahren. Es ist sehr klar und daher einfach verständlich geschrieben und — ein nicht zu unterschätzender Vorzug — es stellt die Dinge an keiner Stelle komplizierter und umständlicher dar, als sie wirklich sind. Überall spürt man den alten Praktiker, der seine aus der Praxis erworbenen „Kniffe" und Vereinfachungen auch wirklich preisgibt und sein Gebiet nicht mit dem Mantel achtungheischender übertriebener Schwierigkeiten umgibt.

Einleitend werden die Fluorescenzerscheinungen im allgemeinen sowie an mikroskopischen Präparaten besprochen, wobei bewußt auf die theoretischen Erläuterungen des Wesens der Fluorescenz verzichtet wird. Anschließend folgt eine Erklärung der Begriffe Eigenfluorescenz und sekundäre Fluorescenz. Für histologische Zwecke ist vor allem die letztere von Bedeutung. Im allgemeinen zeigen die tierischen Gewebe im Gegensatz zu den pflanzlichen relativ seltener Eigenfluorescenz, d. h. sie leuchten bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht in langwelligerem auf. Doch gelingt es auch hier, die Gewebselemente durch Behandlung mit fluorescierenden Lösungen, durch Fluorochromierung, zum Leuchten zu bringen. Die Fluorochrome werden selektiv adsorbiert und bringen gewöhnlich verschiedenfarbige Fluorescenzerscheinungen von außerordentlicher Leuchtkraft und Prägnanz hervor. Sehr ausführlich und leicht faßlich werden alle technischen Einzelheiten der verschiedenen Verfahren einschließlich der Herstellung von Dauerpräparaten und der Apparaturen beschrieben.

In knapper übersichtlicher Form werden dann alle bedeutsamen Untersuchungen über Eigenfluorescenz bei pflanzlichen und tierischen Objekten erwähnt. Hier wie in dem folgenden ausführlichen Kapitel über sekundäre Fluorescenz kommt überall die reiche persönliche Erfahrung des Verfassers zum Ausdruck.

Aber diese Arbeitsrichtung bleibt nicht auf biologische Objekte beschränkt. Ein besonderes Kapitel ist so den „Fluorescenzmikroskopischen Untersuchungen an chemischen und technischen Produkten" gewidmet. Hier scheint die Fluorescenzmikroskopie vor allem für das Studium kolloider Oberflächen- und Grenzreaktionen sowie in der Kautschukindustrie und für die Untersuchung von Faserstoffen von Bedeutung. Daß die Fluorescenzmikroskopie weiterhin sehr empfindliche mikro- und histochemische Reaktionen, so z. B. vor allem auf Porphyrine, ermöglicht, ist längst allgemein bekannt. Dadurch gewinnt sie auch für die Patho-

logie ganz besondere Bedeutung. Zunehmend wird sie weiterhin in der Virusforschung angewandt, zumal sich gezeigt hat, daß die Sichtbarmachung der Erreger in vielen Fällen nur eine Frage der Färbetechnik ist.

Zum Schluß werden die „Verfolgung biologischer Vorgänge mit dem Fluorescenzmikroskop" und die „Intravitalmikroskopie" und damit vielleicht die biologisch bedeutsamsten Anwendungsgebiete besprochen. Vor allem die von Ph. Ellinger und A. Hirt entwickelten Verfahren haben ja auf diesem Gebiete längst allgemeinere Beachtung gefunden. Daß entsprechende Techniken auch für botanische Objekte, speziell für das Problem der Stoffwanderung, Stoffspeicherung und Wasserleitung, von größter Bedeutung sind, ergeben unter anderen die letzten Arbeiten von S. Strugger (vgl. die dem Literaturverzeichnis angefügten Besprechungen der während der Drucklegung erschienenen Arbeiten).

Insgesamt wird dieses Werk von Haitinger seinen Zweck erfüllen und der Fluorescenzmikroskopie neue Jünger werben, außerdem aber einem weiteren Kreis die allgemeine und spezielle Bedeutung dieses Forschungsgebietes klar machen. Man kann es wohl mit vollem Recht als ein Musterbeispiel für eine abgerundete und hervorragend ausgestattete Monographie einer Arbeitsrichtung mit weitgehenden, noch lange nicht ausgeschöpften Forschungsmöglichkeiten bezeichnen. Die beigegebenen teils farbigen Abbildungen vermitteln einen Eindruck von der Prägnanz und Klarheit der Präparate und lassen so für jeden Interessierten eine Fülle weiterer, noch nicht erschöpfter Möglichkeiten ahnen. *E. Ries.*

A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. X, 215 S. 80 Fig. im Text. Brosch. 14.80 RM., geb. 16.80 RM.

Das Buch behandelt die Reindarstellung von Gasen nach modernen Laboratoriumsmethoden (Hochvakuum, tiefe Temperaturen). In Inhalt und Einteilung entspricht es etwa der früheren Abhandlung von Moser.

Im ersten, allgemeinen Teil werden das Apparative und die physikalisch-chemischen Grundlagen besprochen, wobei besonders sorgfältig auf Analysen- und Reinigungsmethoden, namentlich die fraktionierte Verdampfung eingegangen wird. Besondere Erwähnung verdient auch eine am Schluß dieses ersten Abschnittes angegebene Tabelle, in der alle in Stahlflaschen erhältlichen Gase aufgeführt und Herstellungsweise, Verunreinigungen und Bezugsquellen angegeben sind. Im zweiten, speziellen Teil werden für etwa 75 bei Zimmertemperatur gasförmige Stoffe Herstellungs- oder Reinigungsverfahren aufgeführt — für fast alle Substanzen werden mehrere Verfahren angegeben — außerdem von zahlreichen gasförmigen Fluorverbindungen nur die Literatur, Schmelz- und Siedepunkt. (In der Tabelle der Fluorverbindungen wäre besser *FO* ganz wegzulassen als in der Anmerkung zu sagen, daß es nicht existenzfähig ist.) Mancher Leser wird in diesem Abschnitt vielleicht vermissen, daß nicht in allen Fällen Hinweise gegeben werden, wie man die Bombengase am einfachsten von störenden Verunreinigungen befreit. Einige Reinigungsvorschriften erscheinen etwas umständlich, so etwa wenn CO_2 vor der Kondensation in flüssiger Luft zur Reinigung durch vier Ausfriergefäße von $-20°$, $-40°$, $-60°$, $-60°$ C statt viel einfacher und mindestens ebenso wirksam durch eines bei $-80°$ C geleitet wird. Im großen

und ganzen wird aber jeder, der reine Gase darstellen will, in diesem Buch das finden was er sucht, so daß man diese Anleitung ganz besonders dem Anfänger auf diesem Gebiet und den Laboratoriumsbibliotheken nur empfehlen kann.

K. H. Geib.

G. S. Ohm und G. Th. Fechner, Drei Abhandlungen über das Grundgesetz des elektrischen Stromes. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Band 244. Herausgegeben von C. Piel. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. IV, 45 S. Mit dem Bildnis Ohms und 2 Abb. Kart. 3.60 RM.

Das vorliegende Bändchen der bekannten Sammlung bringt zwei Abhandlungen von Ohm und eine von Fechner, die sich mit der experimentellen Aufstellung und Nachprüfung des Gesetzes befassen, das wir heute als „Ohmsches Gesetz" bezeichnen. Die Abhandlungen sind ein typisches Beispiel dafür, durch welches Gestrüpp von Schwierigkeiten ein Forscher sich oft durchkämpfen muß, ehe er eine einfache Gesetzmäßigkeit erkennt, die späteren Generationen fast als Selbstverständlichkeit erscheint. Bei der Aufstellung des Ohmschen Gesetzes lag die Hauptschwierigkeit in der Inkonstanz der damaligen galvanischen Elemente und dem fast gänzlichen Fehlen alles dessen, was wir heute — auf Grund der Kenntnis des Gesetzes — unter Strom- und Spannungs-Meßtechnik verstehen.

Das Bändchen ist für jeden empfehlenswert, der sich für die Geschichte der Naturwissenschaften interessiert oder der als Lehrer das betreffende Kapitel zu behandeln hat.

M. Czerny.

Farrington Daniels, Chemical Kinetics. Ithaka New York Cornell University Press. London Humphrey Milford Oxford University Press. 1938. VIII, 273 S. 15.— sh.

Das Buch ist entstanden aus Vorlesungen, die der Verfasser 1935 als George Fisher Non-Resident Professor an der Cornell-Universität in Ithaka gehalten hat, und ist durch Ergänzungen auf den Stand von 1937 gebracht. Es gibt in leicht verständlicher, nicht für den Spezialisten geschriebener Form einen Überblick über die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit, der durch die Kapitelüberschriften hinreichend gekennzeichnet ist: 1. Einleitung, 2. allgemeine Prinzipien, 3. Theorie der unimolekularen Reaktion, 4. Reaktionen in der Gasphase, 5. Kinetik der Reaktionen in Lösungen, 6. Photochemie, 7. Elektrische Aktivierung, 8. Ultrarotspektroskopie, 9. Theoretische Berechnung der Aktivierungsenergie, 10. Isotope Indikatoren.

Das ist, wie man sieht, ein nicht ganz vollständiger Überblick; es fehlen die wichtigen Gebiete der umkehrbaren Reaktionen, der heterogenen Reaktionen und der Katalyse in homogenen wie in heterogenen Systemen. Das ist begründet durch die Tatsache, daß die Aufgabe dieser Vorlesungen an der Cornell-Universität bekanntlich ist, in erster Linie über eigene Untersuchungen zu berichten. Es hat den Vorteil, daß der Bericht viel Anregendes bringen kann und tatsächlich bringt, und dem gegenüber nimmt man gern die genannten Auslassungen in Kauf.

Aber das Buch enthält naturgemäß nicht ausschließlich Schilderungen der eigenen Untersuchungen des Verfassers, sondern muß viel fremde Arbeiten heranziehen. Und hier tritt eine, sagen wir, „Einseitigkeit" zu Tage, der wir in der amerikanischen Literatur leider sehr häufig begegnen: eine, sei es bewußte, sei es unbeabsichtigte, aber jedenfalls sehr weitgehende Unterdrückung der fremd-

sprachigen Literatur. So finden sich unter „einigen Gasreaktionen, die quantitativ untersucht wurden" bei insgesamt 58 Reaktionen ganze zwei, die aus nicht englisch geschriebenen Zeitschriften zitiert sind (N_2O NAGASAKO und VOLMER, $Br+D_2$ BACH, BONHOEFFER und MOELWYN-HUGHES).

Das mag als eine aus irgendwelchen Geschmacksrücksichten bedingte Auswahl schließlich hingenommen werden. Wenn aber bei einem, wenn auch noch so kurzen, geschichtlichen Überblick zwar GULDBERG und WAAGE, HARCOURT und ESSEN (übrigens 1867, nicht erst 1880), ARRHENIUS, NERNST und OSTWALD, dieser gelegentlich der Begründung der Zeitschrift für physikalische Chemie und der dadurch bedingten Förderung der Bearbeitung des Gebietes, genannt werden, der Name VAN 'T HOFF aber hier, wie überhaupt im ganzen Buch fehlt, so ist das doch eine nicht zu rechtfertigende Unterlassung. Denn es ist gar keine Frage, daß VAN 'T HOFFS Études de dynamique chimique von 1884 die erste systematische chemische Kinetik enthalten. Er ist der Schöpfer dieses Forschungsgebietes, und seine Arbeiten liegen allen späteren zugrunde.

Auf diesen Mangel glaubt der Berichterstatter hinweisen zu müssen, der auch bei einem Buch, das seiner Entstehung nach keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht, nicht hätte vorkommen dürfen. Aber er ist eine Einzelheit, und er hindert nicht, daß das ganze Buch eine anregende Lektüre für jeden Chemiker darstellt.

Bodenstein.

Gustav Egloff, The Reactions of Pure Hydrocarbons. (American Chemical Society Monograph Series.) New York: Reinhold Publishing Corporation 1937. XVII und 897 Seiten, 42 Figuren und 380 Tabellen im Text. Geb. $ 16.75.

Die große technische Bedeutung, die den Kohlenwasserstoffen zukommt — als Treib- und Brennstoffe, Schmier- und Isoliermittel, Gummi und Kunststoffe, um nur einige der wichtigsten Beispiele herauszugreifen — hat es mit sich gebracht, daß die Zahl der Arbeiten über Kohlenwasserstoffe in den letzten Jahren ganz außerordentlich groß geworden ist. Zudem sind viele dieser Arbeiten in schwer zugänglichen Zeitschriften und Patentschriften vergraben. Es war daher eine sehr dankenswerte Aufgabe, die sich der Verfasser des vorliegenden Buches gestellt hat, die Ergebnisse der ganzen umfangreichen Literatur (bis Anfang 1936, insgesamt 1886 Literaturangaben) über Reaktionen reiner Kohlenwasserstoffe in einer Monographie zusammenzufassen.

Die Ansätze zu einem theoretischen Verständnis von Reaktionen auch der einfachsten organischen Verbindungen sind heute noch keineswegs so begründet, daß man nicht mit einer raschen und umwälzenden Weiterentwicklung der Theorie rechnen müßte. Um so mehr wird der bleibende Wert des vorliegenden Buches dadurch erhöht, daß der Verfasser das experimentelle Tatsachenmaterial in den Vordergrund gestellt und Theorie und Hypothese soweit als möglich beschränkt hat.

Das Werk zeichnet sich weiter durch eine sehr übersichtliche und streng systematische Einordnung des gesamten Materials aus. Zunächst erfolgt eine Hauptgliederung in 6 Kapitel: Paraffine, Olefine, Acetylene, aromatische, alicyclische und Terpenkohlenwasserstoffe. Den Abschluß eines jeden Kapitels bilden zusammenfassende Tabellen und ein Literaturverzeichnis. In den einzelnen Kapiteln wird nach einem kurzen allgemeinen Abschnitt in systematischer Reihenfolge jeder Kohlenwasserstoff in einem eigenen Abschnitt behandelt, wobei wieder ungefähr

folgende Unterteilung eingehalten ist: Gleichgewicht und Kinetik, nichtkatalytische und katalytische thermische Reaktionen, Reaktionen unter dem Einfluß elektrischer Entladungen und Bestrahlung mit α-Teilchen, Photochemie. Schließlich wird eine rasche Orientierung auch noch durch ein sehr umfassendes alphabetisches Autoren- und Sachverzeichnis gesichert.

Ohne damit in Zweifel stellen zu wollen, daß es sich in jeder Beziehung um ein sehr brauchbares und sehr verdienstvolles Buch handelt, seien noch Einzelheiten angeführt, die dem Referenten aufgefallen sind: Bei solchen Kohlenwasserstoffen, deren Besprechung einen größeren Umfang einnimmt (Methan 60, Acetylen 57 Seiten), wäre es vielleicht angebracht, in der Zusammenfassung am Schluß des Abschnittes mehr zu bringen als lediglich eine Zusammenstellung der Produkte, die von verschiedenen Autoren bei verschiedenen Bedingungen identifiziert wurden. Diese Zusammenstellungen haben an sich nur einen beschränkten Wert, da keinerlei quantitative Angaben die Entscheidung ermöglichen, ob es sich um Spuren oder Hauptprodukte handelt, und weil auch die Ergebnisse solcher Arbeiten aufgenommen sind, in denen nur ein bestimmter Teil der Reaktionsprodukte analysiert wurde, ohne daß dies vermerkt ist (z. B. steht in der entsprechenden Tabelle für den nichtkatalysierten thermischen Zerfall von Cyclohexan neben anderem auch einmal „Wasserstoff, Benzol, Acetylen, Äthylen, Methan, Äthan", und weiter unten „Butadien", ohne weiteren Kommentar, lediglich mit Literaturzitat). In manchen Fällen könnte vielleicht durch eine einheitlichere und konsequentere Anwendung der für ganze Erscheinungsgebiete wichtigen Grundbegriffe an Klarheit der Darstellung gewonnen werden. Z. B. sollte man, wenn nicht zu Beginn der betreffenden Abschnitte ausdrücklich eine andere Definition gegeben ist, unter relativer Stabilität der Kohlenwasserstoffe die (wahre) thermodynamische Stabilität verstehen; gemeint ist aber in den meisten Fällen die „thermische" Stabilität, das ist in erster Linie der Unterschied in der Zerfallsgeschwindigkeit der verschiedenen Kohlenwasserstoffe, ohne daß für diesen Begriff eine Definition gegeben würde, die eine (wenn auch nur grob-)quantitative Ausschöpfung der Versuchsergebnisse zum Vergleich der Stabilität verschiedener Kohlenwasserstoffe ermöglichen würde.

Zum Schluß sei nochmals betont, daß es im ganzen genommen, ein sehr empfehlenwertes Buch ist, das allen, die mit Kohlenwasserstoffen und deren Reaktionen zu tun haben, als Nachschlagewerk ausgezeichnete Dienste leisten und viel mühsames Literaturstudium ersparen wird. *L. Küchler.*

O. Kausch, Das Wasserstoffsuperoxyd. Eigenschaften, Herstellung und Verwendung. Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. Bd. LV. Halle: Wilhelm Knapp 1938. 254 S. 14 Abb. im Text. Geh. 18.— RM., geb. 19.50 RM.

Man gewinnt den Eindruck, daß der Verfasser sich bemüht hat, die ganze Literatur über H_2O_2 einschließlich der Patentliteratur zu referieren — 1690 Literaturstellen werden nicht nur angegeben, sondern zum Schaden der Lesbarkeit des Buches zum größten Teil auch kurz besprochen, dabei werden alte nach unserem heutigen Wissen ganz abwegige Auffassungen mit der gleichen Wichtigkeit behandelt wie Richtiges. Der Abschnitt über die Eigenschaften des H_2O_2 ist sehr unübersichtlich abgefaßt, hier vermißt man unter anderen die Angaben der Dampfdrucke von H_2O_2 sowie des Schmelzdiagramms von $H_2O_2-H_2O$-Mischungen.

Die Zusammenstellung der zahlreichen Verfahren zur Gewinnung von H_2O_2 ist für den Chemiker sehr interessant; leider erfährt man so gut wie gar nichts darüber, ob und in welchem Ausmaß die einzelnen Verfahren tatsächlich angewandt werden. Mehr als 50 Seiten und 400 Literaturangaben beziehen sich auf die vielseitige Verwendung des H_2O_2.

Eine mehr kritisch-wissenschaftliche Haltung — gegebenenfalls unter Heranziehung eines dafür geeigneten Mitarbeiters — wäre dem Werk zweifellos recht förderlich gewesen, doch auch so wird das Buch dem technisch an diesem Gebiet Interessierten gute Dienste leisten. *K. H. Geib.*

Eingegangene Bücher.

Daniels, F.: Chemical Kinetics. Ithaca — New York. Cornell University Press 1938. (London: Oxford University Press 15 s net.)

Funk, H.: Die Darstellung der Metalle im Laboratorium. (Enkes Bibliothek für Chemie und Technik. Herausgegeben von L. Vanino. Band 25.) VIII, 183 Seiten mit 11 Abbildungen. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. Geh. 8.— RM., geb. 9.80 RM.

Grimsehls Lehrbuch der Physik. Neubearbeitet von R. Tomaschek. II. Band, I. Teil. Elektromagnetisches Feld — Optik. 8. Aufl. X, 866 Seiten mit 1209 Abbildungen im Text, einem Titelbild und einer farbigen Tafel. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1938. Geb. 26.— RM.

Kausch, Oscar: Das Wasserstoffsuperoxyd. Eigenschaften, Herstellung und Verwendung. 254 Seiten mit 14 Abbildungen im Text. Halle a. S.: Wilhelm Knapp 1938. Geh. 18.— RM., geb. 19.50 RM.

Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. (Englisch—Deutsch—Französisch.) Herausgegeben von C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Böttger-Leipzig, F. Feigl-Wien, A. S. Komarovsky-Odessa und N. Strafford-Manchester. XXIV, 409 Seiten. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. 1938. 34.— RM., Lw. 36.— RM.

Weber, Karl: Inhibitorwirkungen. Eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen. (Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. Böttger. Band XL.) Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. Geh. 16.60 RM., geb. 18.20 RM.

Weygand, C.: Organisch-chemische Experimentierkunst. XII, 772 Seiten mit 265 Abbildungen im Text. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1938. Geh. 43.20 RM., geb. 45.— RM.

Autorenregister von Band 182.

ALBERT, Viscositätsmessungen an homologen Esterreihen mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen von THORPE und ROGER 421.

BADENHUIZEN JR. und KATZ†, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. (XXIX. Mikroskopische Beobachtungen an den durch Röstdextrinbildung veränderten Stärkekörnern.) 73.

BATUECAS, Pyknometrische Präzisionsmethode für feste Körper, Flüssigkeiten und Lösungen. Neubestimmung der Dichte bei 0° C von wässerigen Natrium- und Kaliumchloridlösungen. Beitrag zum scheinbaren Molvolumen dieser Elektrolyte im gelösten Zustande 167.

BONHOEFFER siehe WALTERS.

COHEN und COHEN-DE MEESTER, Die akute Zinnpest. II. 103.

COHEN-DE MEESTER siehe COHEN.

DANIEL siehe SITTE.

DÜRICHEN siehe MÜLLER.

EBENEDER siehe KAILAN.

EDSE siehe HARTECK.

ERBACHER, Primäre und sekundäre Adsorption von Metallionen an Metalloberflächen 243.

— Unmittelbare Gleichgewichtsverschiebung infolge Metallionenadsorption an Platin. Über die Größe der aktiven Stellen von Edelmetallen 256.

v. HALBAN und SEILER, Bemerkung zu der vorstehenden Veröffentlichung von Herrn O. REDLICH 48.

HARTECK und EDSE, Dampfdruckmessung vom Propan 220.

HAUK und NEUMANN, Die Temperaturabhängigkeit der Spannung im Kautschuk bei konstanter Dehnung 285.

HERMANS, Elektrolytische Thermoketten. Bemerkung zu einer Arbeit von Z. SZABÓ 49.

HOLST, Zur Photochemie der reversiblen Redoxprozesse. II. Ein photochemisches Gleichgewicht vom Typus $A+BH_2 \underset{h\nu_B}{\overset{h\nu_A}{\rightleftarrows}} AH_2+B$ mit A und B als photoaktiven Komponenten im sichtbaren Spektrum 321.

HRYNAKOWSKI und SZMYT, Die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aromatischen Halogenverbindungen 110.

— — —, Die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aliphatischen Halogenverbindungen. (Fortsetzung.) 405.

JÄNECKE, Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis, von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische 177.

— Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische. II. Teil 413.

JENCKEL und UEBERREITER, Über Polystyrolgläser verschiedener Kettenlänge 361.

KAILAN und EBENEDER, Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern und auf die Gleichgewichtskonstante. II. 397.

Kalisch siehe Klemenc.
Kanamaru, Takada und Maeda, Über den Einfluß des Trocknungsgrades einer Probe auf deren ζ-Potential 278.
— siehe Kubo.
Katz siehe Badenhuizen jr.
Kern, Erwiderung auf die Bemerkungen von S. Kilpi zu der Arbeit über heteropolare Molekülkolloide. I. 145.
Kilpi, Antwort zur Erwiderung von Werner Kern auf die Bemerkungen zu der Arbeit über heteropolare Molekülkolloide. I. 147.
Klemenc und Kalisch, Glimmlichtelektrolyse. VII. Die katalytische Beeinflußbarkeit der Elektrodenvorgänge insbesondere durch Chlorwasserstoffsäure 91.
Kubo und Kanamaru, Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose 341.
Lange und Watzel, Energieverhältnisse in wässerigen Edelgaslösungen 1.
Lieber, Über die stufenweise Entwässerung von Erdalkalihalogeniden, geprüft nach der Emaniermethode 153.
v. Luschinsky, Über Verbrennungswärmen von Mono- und Polystyrol 384.
Maeda siehe Kanamaru.
Müller und Dürichen, Das Potential $Cd \mid Cd^{2+}$ in sehr verdünnten Lösungen 233.
Nachod, Keto-Enoltautomerien in leichten und schweren Lösungsmitteln 193.
Neumann siehe Hauk.
Popper siehe Spacu.
Pruckner siehe Stern.
Redlich, Zur Frage der Dissoziation der Salpetersäure 42.
Sagortschew, Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. I. Verhalten von $BaCrO_4$ und $MgNH_4PO_4$ 31.
Schulz, Die Bildung polymerer Stoffe durch Kondensationsgleichgewichte. I. 193. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen 127.
Seiler siehe v. Halban.
Sitte und Daniel, Über die Diffusion von Elektrolytlösungen 295.
Spacu und Popper, Über die Konstitution des Kaliumrhodanids. Refraktometrische Untersuchung 389.
Stern, Zur Fluorescenz der Chlorine 186.
— und Pruckner, Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe. II. 117.
Szabó, Über elektrolytische Thermoketten. Erwiderung auf eine Bemerkung von J. J. Hermans 54.
Szmyt siehe Hrynakowski.
Takada siehe Kanamaru.
Ueberreiter siehe Jenckel.
Ulmann, Über den Lösungszustand von Seifen. I. (Das spezifische Volumen verdünnter Natriumoleatlösungen.) 18.
Walters, Polymerisation und Kondensation von Formaldehyd in schwerem Wasser 275.
— und Bonhoeffer, Über die Geschwindigkeit des Wasserstoffatom-Austausches von Aceton in verdünnter wässeriger Natronlauge 265.
Watzel siehe Lange.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

A Commentary on the Scientific Writings of J. W. GIBBS 57.
BAILLEUL, HERBERT und REISEMANN, Aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie 64.
BAUER†, KRÖHNKE und MASING, Die Korrosion metallischer Werkstoffe 393.
BILTZ, H. und BILTZ, W., Ausführung quantitativer Analysen. 2. Aufl. 226.
— Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie 65.
BOSNJAKOVIC, Technische Thermodynamik. II. Teil, 1. Aufl. 62.
BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur 64.
BRUNCK, Quantitative Analyse 61.
BURKHARDT, Technologie der Zinklegierungen 61.
DANIELS, Chemical Kinetics 432.
DINGLER, Die Methode der Physik 67.
EGLOFF, The Reactions of Pure Hydrocarbons 433.
Ergebnisse der Enzymforschung. Bd. VII. 149.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 27. Magnesium. Teil B, Lief. 1. 8. Aufl. 229.
— — — — System Nr. 59. Eisen. Teil D. Erg.-Bd. 1. 8. Aufl. 229.
— — — — System Nr. 59. Eisen. Teil C. 8. Aufl. 229.
— — — — Anhang zu Systemnummer 63 bis 68. Legierungen der Platinmetalle. 8. Aufl. 230.
— — — — System Nr. 22. Kalium. Lief. 4. 8. Aufl. 230.
— — — — System Nr. 24. Rubidium. 8. Aufl. 230.
GRIMSEHL-TOMASCHEK, Lehrbuch der Physik. Bd. II, Teil 2. 8. Aufl. 319.
HAITINGER, Die Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie 395.
— Fluorescenzmikroskopie. Ihre Anwendung in der Histologie und Chemie 430.
HEDVALL, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe 55.
HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie 228.
HILDITCH und HALL, Catalytic Processes in Applied Chemistry. 2nd edition 66.
Jahrbuch des Deutschen Chemiewerkers 1938. 70.
Jahrestabellen chemischer, physikalischer, biologischer und technologischer Konstanten und Zahlenwerte (Tables Annuelles). Bd. 11, 1. Teil 149—151.
KALLMANN, Einführung in die Kernphysik 63.
KAUSCH, Das Wasserstoffsuperoxyd. Eigenschaften, Herstellung und Verwendung 434.
KLEMENC, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen 431.
KRAMER†, Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. (Ausführung und Reaktionsbilder) 55.
KRAUSE† und v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen 58.
MANCHOT, Anorganisch-chemisches Praktikum 62.
MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. 3. Aufl. 394.
MITTASCH, Katalyse und Determinismus 227.
MÜLLER, Chemie und Patentrecht. 2. Aufl. 396.
OHM und FECHNER, Drei Abhandlungen über das Grundgesetz des elektrischen Stromes 432.
RITTER, Korrosions-Tabellen metallischer Werkstoffe, geordnet nach angreifenden Stoffen 60.
RUPP, Die Leuchtmassen und ihre Verwendung 69.
SCHÄFER, Einführung in die theoretische Physik. In drei Bänden. III. Bd. 2. Teil. Quantentheorie 228.
SOUCI, Die Chemie des Moores mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren unter Bezugnahme auf die balneotherapeutische Verwendung des Moores 320.
THIEL, STROHECKER und PATZSCH, Taschenbuch für die Lebensmittelchemie 395.
UNGEWITTER, Chemie in Deutschland 152.
URSPRUNG, Die Messung der osmotischen Zustandsgrößen pflanzlicher Zellen und Gewebe 319.
UYTERHOEVEN unter Mitarbeit von HESS, Elektrische Gasentladungslampen 152.
Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung — Agfa 68.
WALTHER, Motortreibmittel. (Technische Fortschrittsberichte, Band 41) 68.
WILLEY, Collisions of the Second Kind 393.

Sachregister zu Band 177—182.

Jahreszahlen.

1936: Band 177. 1937: Band 178—180. 1938: Band 181 und 182.

Absorption siehe Lichtabsorption.
Aceton, Aldolkondensation (*Bonhoeffer* und *Walters*). **181**, 441.
— Bromierung des — in D_2O (*Reitz*). **179**, 119.
Acetonylaceton (*A. Skrabal* und *R. Skrabal*) **181**, 455.
Acetylaceton, Enolisierung in leichten und schweren Lösungsmitteln (*Nachod*). **182**, 193.
Acetylen, Photopolymerisation (*Kemula* und *Dunicz*). **181**, 359.
Additionsverbindungen bei isomeren Aminophenolen (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **177**, 316.
Adhäsionsschicht, Dicke der *Nernst*schen (*Imre*). **177**, 419.
Adsorption, kapillare (*Rădulescu* und *Ţilenschi*). **179**, 210.
— Kettenmoleküle (*Broda* und *Mark*). **180**, 392.
— *Pb*-Ionen an $PbCrO_4$ (*Imre*). **177**, 417.
— primäre und sekundäre von Metallionen an Metalloberflächen (*Erbacher*). **182**, 243.
— Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption (*Peters*) **180**, 79.
— von Ionen und Ioneneinlagerung in Kristalle (*Imre*). **177**, 411.
— und Überspannung (*v. Náray-Szabó*). **178**, 355.
— Untersuchungen mit *Ra*-Emanation (*Siebert*). **180**, 169.
— von Ionen an *Hg*-Oberflächen (*Erdey-Grúz* und *Szarvas*). **177**, 277.
— von Metallionen an Platin (*Erbacher*). **182**, 256.
Adsorptionsisotherme, Berechnung (*Rădulescu* und *Ţilenschi*). **179**, 216.
— Methan und Edelgase (*Peters* und *Lohmar*). **180**, 62.
— Äthan und Propan (*Peters* und *Lohmar*). **180**, 65.
— von Anionen an *Hg* (*Erdey-Grúz* und *Szarvas*). **177**, 290.
Adsorptionsvorgänge, Theorie der (*Peters* und *Lohmar*). **180**, 77.
Äthylenoxyd (*A. Skrabal* und *R. Skrabal*). **181**, 457.
Akkumulatoren (*E. Lange* und *Nagel*). **181**, 37, 92ff.
Aktive Gase (H_2, O_2, N_2) bei Drucken von 20 mm *Hg* (*Harteck* und *Roeder*). **178**, 389. **181**, 195. (*Klemenc*). **179**, 393.
Aktive Zentren bei Edelmetallen (*Erbacher*). **182**, 256.
Aktivierung von passivem Chrom (*W. J. Müller*). **181**, 469.
Aktivierungsenergie der Rekombination von Chloratomen (*Schwab*). **178**, 129.
— und sterische Hinderung (*W. Hückel*). **178**, 117.
Aktivität, optische, siehe Optische Aktivität.
— von H_2SO_4 in Hydrazin (*Ulich* und *Biastoch*). **178**, 310.
— von Nitrobenzol mit Arylhalogeniden (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 405.
Aktivitätsbestimmungen von Elektrolyten in der Ultrazentrifuge (*Drucker*). **180**, 359.
Aktivitätskoeffizient von Ionen in NH_4Cl und Alkali (*Kilpi* und *Meretoja*). **180**, 264, 271.

Aktivitätskoeffizient von Salzen (*Ulich* und *Spiegel*). **177**, 113.
Aktivpotential, Chrom in aktivem Zustand (*E. Müller*). **181**, 105.
Aldolkondensation und Enolisierung (*Bonhoeffer* und *Walters*). **181**, 441.
Allotropie und Polymorphie (*Moesveld*). **178**, 460.
Aluminium, genaue Dichte bei 0° C (*Batuecas* und *Casado*). **181**, 197, 207.
— Wirkung bei der akuten Zinnpest (*Cohen* und *Cohen-de Meester*). **182**, 106.
Amalgame, Elektrodenpotentiale von (*Erdey-Grúz* und *Vázsonyi-Zilahy*). **177**, 292.
Amalgamelektroden (*Ulich* und *Spiegel*). **177**, 106.
Amidstickstoff, Atomrefraktion des (*v. Auwers*). **179**, 61.
Aminosäuren, Einbau von Deuterium (*Günther* und *Bonhoeffer*). **180**, 185, 193.
Amorphe Spektra von Stärke (*Samec* und *Katz*). **180**, 436.
Anhaftwärme (*E. Lange* und *Sattler*). **179**, 438, 439.
— Edelgas—Wasser (*E. Lange* und *Watzel*). **182**, 11, 15.
Anisotropie, Messungen der mechanischen — bei Ölen (*Vorländer* und *Specht*). **178**, 93.
— optische, Messung der Verkleisterungstemperatur von Stärke (*Katz* und *Derksen*). **180**, 405, 410.
Anlagerungskomplex, Proton (Deuteron) und Substrat (*Reitz*). **179**, 132.
Anlagerungsverbindungen mit Schwefeldioxyd (*Jander* und *Ruppolt*). **179**, 49.
— Säure + Diketon (*Nachod*). **182**, 203, 209, 210.
Antipyrin, Mischarbeit mit anderen organischen Verbindungen (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **181**, 114.
Argon, Mischkristalle mit Krypton, Methan, Sauerstoff (*Veith* und *Schröder*). **179**, 16.
Arylhalogenide, Mehrstoffsysteme (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 110.
Assoziation in Elektrolyten (*J. Lange* und *Herre*). **181**, 330, 341.
— und Lösungswärme bei Hochpolymeren (*Schulz*). **180**, 13.
— von Ölen (*Vorländer* und *Specht*). **178**, 93.
— der Zinnhalogenide in wässeriger Lösung (*Fromherz* und *Walls*). **178**, 29.
Assoziationsgrad, Berechnung (*J. Lange* und *Herre*). **181**, 341.
Atomkonzentration, Bestimmungsmethode (*Harteck* und *Roeder*). **178**, 395.
Atomrefraktion des Amidstickstoffes (*v. Auwers*). **179**, 61.
Ausdehnungskoeffizient, negativer — des Jodsilbers (*Cohen* und *Bredée*). **178**, 184.
Austausch, Aceton mit D_2O (*Reitz*). **179**, 130.
— Hydroxylwasserstoff mit Deuterium (*Jungers* und *Bonhoeffer*). **177**, 460.
— Glykolsäure, Kaliumglykolat mit D_2O (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 385.
— H_2—D_2O (*Wirtz* und *Bonhoeffer*). **177**, 1f.
— organische belebte Substanz mit D_2O (*Günther* und *Bonhoeffer*). **180**, 185.
— Resorcin und Pyrogallol mit D_2O (*Geib*). **180**, 211, 229.
— Wasserstoffatom des Acetons mit D (*Walters* und *Bonhoeffer*). **182**, 265, 272.
— Zucker mit D_2O (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 401.
— Reaktion zwischen Metallatomen und Gasen (*Becker, Hertel* und *Kaster*). **177**, 213.

Bariumchromat, thermisches Verhalten (*Sagortschew*). **182**, 31, 32.
Bariumhalogenide, Entwässerung (*Lieber*). **182**, 156ff.
Bariumoxalat, saures, Stufenweise Zersetzung (*Sagortschew*). **177**, 235.
Base, Definition (*Wickert*). **178**, 366.

Belichtungszeit bei Emissionsspektralanalyse (*Eisenlohr* und *Alexy*). **179**, 246.
Benzaldehyd, *Cannizzaro*sche Reaktion in D_2O (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 380.
Benzoesäure, Dissoziation in C_2H_5OH (*Varsila*). **181**, 221.
Benzoesäureester, Einfluß von D_2O auf das Gleichgewicht (*Kailan* und *Ebeneder*). **182**, 401, 404.
Bernsteinsäure, Eichsubstanz für Calorimetrie (*Roth* und *Becker*). **179**, 450.
Berylliumoxyd, Mischung mit Eisenoxyd (*Kittel*). **178**, 87.
Bewässerungsgeschwindigkeit von MgO (*Jagitsch*). **181**, 217.
Bildungswärmen von Silberhalogeniden (*Bertram* und *Roth*). **178**, 227.
Bilirubin, Absorptionsspektren (*Pruckner* und *Stern*). **180**, 25.
Bilirubinoide, Extinktionskoeffizienten (*Stern* und *Pruckner*). **182**, 118.
Blei, Adsorption an Silber, Nickel, Gold (*Erbacher*). **182**, 247, 249, 250, 252.
Bleiakkumulator, Phasenschema, Potentiale (*E. Lange* und *Nagel*). **181**, 37, 42 Tafel nach S. 54.
Brechungsindex von Pentensäureestern (*Schjånberg*). **178**, 274.
Brennzone und Diffusion in Flammen (*Jost* und *v. Müffling*). **181**, 208, 211.
Brom, Extinktionskoeffizient in H_2O und CH_3OH (*Nachod*). **182**, 216.
Bromierungsgeschwindigkeit, Acetonenolisation (*Reitz*). **179**, 120.
Brotbereitung, physikalische Chemie der (*Katz* und *Derksen*). **180**, 405. (*Katz* und *Weidinger*). **180**, 423. (*Samec* und *Katz*). **180**, 436. (*Badenhuizen* und *Katz*). **182**, 73.
iso-Buttersäure, Leitfähigkeit (*Kern*). **181**, 263.

Cadmium, Potential $Cd \mid Cd^{2+}$ (*F. Müller* und *Dürichen*). **182**, 233.
Cadmium-Normalelement, elektrochemisches Schema (*E. Lange* und *Nagel*). **181**, 27.
Calciumfluorid, Ausscheidung aus übersättigten Lösungen (*Jensen*). **180**, 93.
Calorimeter für Messungen an Flüssigkeiten mit großem Dampfdruck (*Wolf* und *Frahm*). **178**, 411.
Calorimetrie, Berechnungen von Wärmetönungen (*Roth* und *Bertram*). **179**, 445.
— Bernsteinsäure als Eichsubstanz (*Roth* und *Becker*). **179**, 450.
— Goldpräparate (*Fricke* und *Meyer*). **181**, 413.
— Verbrennungswärmen von Mono- und Polystyrol (*v. Luschinsky*). **182**, 348.
*Cannizzaro*sche Reaktion in schwerem Wasser (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 379.
Cellulose, natürliche, aus Hydratcellulose (*Kubo* und *Kanamaru*). **182**, 341, 347.
Chalkone, Dipolmomente (*Eisenlohr* und *Metzner*). **178**, 350.
iso-Chinoline, Wirkung der Chromophore (*Gerendás, Varga* und *v. Fodor*). **181**, 315.
Chlor, atomares, neue Versuche mit — (*Schwab*). **178**, 123.
Chlorbenzol, Mehrstoffsystem mit Nitrobenzol (*Hrynakowski* und *Szmyt*) . **182**, 111.
Chlordioxyd, Licht- und Dunkelreaktion von — in Tetrachlorkohlenstoff (*Luther* und *Hoffmann*). **177**, 17.
Chlorine, Fluorescenz (*Stern*). **182**, 186.
— Lichtabsorption und Konstitution (*Stern* und *Pruckner*). **180**, 324.
Chlorknallgaselektrode, Beispiel periodischer Reaktionen (*Biastoch*). **181**, 133.
Chlorophylle, Lichtabsorption und Konstitution (*Stern* und *Pruckner*). **180**, 321.
Chlorphenol, Mehrstoffsystem mit Nitrobenzol (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 113.

Chlorsäure, Glimmlichtelektrolyse (*Klemenc* und *Eder*). **179**, 1.
Chlorwasserstoffsäure, Glimmlichtelektrolyse (*Klemenc* und *Kalisch*). **182**, 91.
Chrom, Passivität bei (*E. Müller*). **181**, 89.
— passives — und Aktivierung (*W. J. Müller*). **181**, 469.
Chromophore in der Isochinolinreihe (*Gerendás*, *Varga* und *v. Fodor*). **181**, 315.

Dampfdruck kapillar adsorbierter Stoffe (*Rădulescu* und *Ţilenschi*). **179**, 210.
Dampfdruckmaximum binärer flüssiger Gemische (*Jänecke*). **182**, 413.
— und Eutektikum (*Jänecke*). **182**, 177.
Dampfdruckmessung von Propan (*Harteck* und *Edse*). **182**, 220ff.
Definitionen von Salz, Säure, Base, Lösungsmittel (*Wickert*). **178**, 361.
Desorption, fraktionierte, Neon—Helium (*Peters*). **180**, 44.
— Wasserstoffisotope (*Peters* und *Lohmar*). **180**, 51.
Desorptionsisotherme (*Rădulescu* und *Ţilenschi*). **179**, 213.
Deuterium, Meßapparatur (*Günther* und *Bonhoeffer*). **180**, 194.
— quantitative Trennung von Wasserstoff durch fraktionierte Desorption (*Peters* und *Lohmar*). **180**, 51.
— Substitution von *H* durch *D* in Aceton (*Reitz*). **179**, 125.
Deuteriumoxyd, Aceton, Wasserstoffaustausch (*Walters* und *Bonhoeffer*). **182**, 263, 271.
— allgemeine Säure—Basen-Katalyse in — (*Reitz*). **179**, 119.
— Austausch mit Hydroxylwasserstoff (*Jungers* und *Bonhoeffer*). **177**, 460.
— Austausch mit Resorcin und Pyrogallol (*Geib*). **180**, 211.
— Austauschversuche mit molekularem Wasserstoff (*Wirtz* und *Bonhoeffer*). **177**, 4.
— *Cannizzaro*sche Reaktion in — (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 379.
— Einbau in wachsende Organismen (*Günther* und *Bonhoeffer*). **180**, 185.
— Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern (*Kailan* und *Ebeneder*). **182**, 397.
— Einfluß auf Verseifungsgeschwindigkeit von Estern, Gleichgewichtskonstanten (*Kailan* und *Ebeneder*). **180**, 157.
— Enolisierung des Acetons in — (*Reitz*). **179**, 119.
— Enolisierung und Aldolkondensation (*Bonhoeffer* und *Walters*). **181**, 441.
— Hexosenumlagerungen in — (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 392.
— Hydratbildungs- und Lösungswärmen von $CuSO_4$-Anhydrid (*E. Lange* und *Sattler*). **179**, 427.
— integrale Lösungswärme von $NaCl$ in H_2O—D_2O-Mischungen (*E. Lange* und *Martin*). **178**, 214.
— Keto-Enoltautomerien (*Nachod*). **182**, 193.
— Lösungswärmen verschiedener Salze in — (*E. Lange* und *Martin*). **180**, 233.
— Zerfall von Monochloracetat in (*Reitz*). **177**, 85.
— Polymerisation und Kondensation von Formaldehyd (*Walters*). **182**, 275.
Diacetonalkohol, Aldolkondensation (*Bonhoeffer* und *Walters*). **181**, 441.
Diamant, Isotopenverhältnis C_{12}/C_{13} (*Frerichs*). **181**, 355.
Diaphragmen, Oberflächenleitfähigkeit (*Komagata* und *Nishikawa*). **179**, 461.
Diazosulfonate, Redoxpotentiale (*Holst*). **180**, 161.
Dichte in homologen Esterreihen (*Albert*). **182**, 423, 424.

Dielektrizitätskonstante, Lamellenabstand und —, Theorie der Schillerschichten (*Bergmann, Löw-Beer* und *Zocher*). **181**, 313.
Diffusion heterodisperser Stoffe (*Sakurada* und *Taniguchi*). **179**, 227.
— Theorie (*Sakurada* und *Taniguchi*). **179**, 228.
— und Elektrolyte, Theorie (*Sitte* und *Daniel*). **182**, 295, 298.
Dimethylfuran (*A. Skrabal* und *R. Skrabal*). **181**, 454.
*Dimroth*sche Theorie und Redoxsysteme (*Holst*). **180**, 167.
Dinitrophenol, Dissoziationskonstante (*v. Halban* und *Seiler*). **181**, 74ff.
Dipole und Theorie der sterischen Hinderung (*W. Hückel*). **178**, 120.
Dipolmomente von Chalkonen und substituierten Chalkonen (*Eisenlohr* und *Metzner*). **178**, 350.
Dismutierung siehe *Cannizzaro*sche Reaktion.
Dissoziation, elektrolytische von Stoffen in SO_2 (*Jander* und *Wickert*). **178**, 57.
— in flüssigem Schwefeldioxyd (*Jander* und *Ruppolt*). **179**, 43.
— organischer Moleküle bei hohen Spannungen (*Reiß*). **178**, 37.
— von Benzoesäure in C_2H_5OH (*Varsila*). **181**, 221.
— Salpetersäure (*Redlich*). **182**, 42. (*v. Halban* und *Seiler*). **182**, 48.
Dissoziationsgrad der Oxalsäure (*Dinglinger* und *Schröer*). **179**, 407.
Dissoziationskonstanten, Bestimmung aus der Titrierkurve (*Kilpi*). **177**, 117, 120.
— von Ammoniak und Wasser aus der Pufferkapazität (*Kilpi*). **180**, 464.
— von Chlorhydrinsäuren (*Lennart Smith*). **177**, 156.
— von Dinitrophenol (*v. Halban* und *Seiler*). **181**, 74ff.
— Essigsäure in Essigsäure—Wasser-Gemischen (*Kilpi* und *Meretoja*). **177**, 442.
— Essigsäure in Wasser—Äthylalkohol (*Kilpi* und *Warsila*). **177**, 427.
— von Essigsäure in Alkali- und NH_4Cl-Lösungen (*Kilpi* und *Meretoja*). **179**, 371, 380.
— Basentitration in Eisessig (*Kilpi*). **177**, 116.
— zweite, der Kohlensäure (*Kauko* und *Airola*). **179**, 307.
— von Pentensäuren (*Schjånberg*). **179**, 34.
— thermodynamische (*Kilpi* und *Meretoja*). **179**, 385.
— thermodynamische von Benzoesäure (*Varsila*). **181**, 222.
Doppelbrechung, mechanische — von Ölen (*Vorländer* und *Specht*). **178**, 93, 102.
Doppelmoleküle bei Methylcellulosen (*Schulz*). **177**, 458.
Doppelschicht, Theorie der — und Überspannung (*Masing* und *Laue*). **178**, 1.
Dreistoffsysteme siehe Mehrstoffsysteme.
Druck, osmotischer siehe Osmotischer Druck.
Druckkorrektur des Sedimentationsgleichgewichtes (*Drucker*). **180**, 378.
Dunkelreaktion bei Redoxsystemen (*Holst*). **178**, 284.
— Methylenbau-Leukomethylenblau (*Holst*). **179**, 172, 183.
— Redoxsystem, Methylenblau usw. (*Holst*). **182**, 322.

Edelgaslösung, Energieverhältnisse (*E. Lange* und *Watzel*). **182**, 1.
Edelmetalle, Aktive Zentren (*Erbacher*). **182**, 256.
Eisengluconate, photochemische Reaktionen der (*Neiger* und *Neuschul*). **177**, 355.
Eisenoxyde, Verhalten beim Erhitzen (*Kittel*). **178**, 84.
Elastizität von Polystyrolen (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 374ff.

Elektrochemische Abscheidung von Metallen an Metalloberflächen (*Erbacher*). **178**, 16, 43.

Elektrode aus *Li*-Amalgam in nichtwässerigen Lösungen (*Spiegel* und *Ulich*). **178**, 187.

— zweiter Art (*Ulich* und *Spiegel*). **177**, 103.

Elektrodenpotentiale verdünnter Amalgame (*Erdey-Grúz* und *Vázsonyi-Zilahy*). **177**, 292.

Elektrolyte, Aktivitätsbestimmung in der Ultrazentrifuge (*Drucker*). **180**, 359.

— *van der Waals*sche Kräfte (*J. Lange* und *Herre*). **181**, 329.

Elektrolytlösungen, Diffusion von — (*Sitte* und *Daniel*). **182**, 295.

Elektrolytische Thermoketten siehe Thermoketten, elektrolytische.

Elektrolytwirkung bei Essigsäure (*Kilpi* und *Meretoja*). **179**, 371. **180**, 264.

Elektromotorische Ketten und p_H-Messung (*Kauko* und *Airola*). **178**, 444.

Elektromotorische Kraft nichtwässeriger Ketten (*Ulich* und *Biastoch*). **178**, 306.

— — nicht-isothermer Galvanoketten (*Szabó*). **181**, 169.

— — zwischen Glas und Salzschmelze (*v. Lengyel* und *Sammt*). **181**, 55.

Elektrophorese bei hydrophoben Kolloiden (*Rutgers* und *Overbeek*). **177**, 29.

Emaniermethode, Bariumchromat, Magnesiumammonium-Phosphat (*Sagortschew*). **182**, 31.

— Bewässerung von *MgO* (*Jagitsch*). **181**, 215.

— Erdalkalihalogenide (*Lieber*). **182**, 153.

— thermische Zersetzung des Thoroxalats (*Born*). **179**, 256.

— Untersuchung von Goldpräparaten (*Fricke* und *Meyer*). **181**, 429.

— Untersuchung von Oxydgemischen (*Kittel*). **178**, 81.

— Zersetzung von $BaH_2(C_2O_4) \cdot H_2O$ (*Sagortschew*). **177**, 235.

Emissionsspektralanalyse, neue Methode zur —; relative Linienverbreiterung (*Eisenlohr* und *Alexy*). **179**, 241.

Energieverhältnisse in wässerigen Edelgaslösungen (*E. Lange* und *Watzel*). **182**, 1.

Enoläther, Hydrolysegeschwindigkeit (*A. Skrabal* und *R. Skrabal*). **181**, 449, 459.

Enolisation und Einbau von *D* in Zucker (*Günther* und *Bonhoeffer*). **180**, 209.

Enolisierung und Aldolkondensation (*Bonhoeffer* und *Walters*). **181**, 441.

Enolisierungsgeschwindigkeit, Aceton (*Reitz*). **179**, 119ff.

— Acetylaceton (*Nachod*). **182**, 214.

— Methylacetylaceton (*Nachod*). **182**, 215.

Entladungsort beim elektrochemischen Austausch (*Erbacher*). **180**, 141.

Entmischung, System $H_2O-H_3PO_4-NH_3$ (*Jänecke*). **177**, 11, 13.

Entwässerungsgeschwindigkeit von Manganooxalat-Dihydrat (*Volmer* und *Seydel*). **179**, 153.

Erdalkalihalogenide, Stufenweise Entwässerung; Emaniermethode (*Lieber*). **182**, 153.

„Erinnerungsvermögen" von Celliten (*Schulz*). **177**, 459.

Erstarrungsvorgang bei Dreistofflegierungen (*Schramm* und *Luckert*). **179**, 73.

Essigsäure, Dissoziationskonstante in Alkali- und NH_4Cl-Lösungen. (*Kilpi* und *Meretoja*). **179**, 371.

— Elektrolytwirkung (*Kilpi* und *Meretoja*). **180**, 264.

— Entwässern von Eisessig mit Essigsäureanhydrid (*Kilpi*). **177**, 123.

Essigsäureester, Einfluß von D_2O auf das Gleichgewicht (*Kailan* und *Ebeneder*). **182**, 400ff.
Ester, homologe Reihen und Viscosität, Molrefraktion, Dichte (*Albert*). **182**, 421, 423.
— ungesättigte, Hydrierungswärmen (*Schjånberg*). **179**, 39.
— Verseifungsgeschwindigkeit und Gleichgewichtskonstante in schwerem Wasser (*Kailan* und *Ebeneder*). **182**, 397.
Estergleichgewicht in schwerem Wasser (*Kailan* und *Ebeneder*). **180**, 157.
Eutektikum, Dreistofflegierungen (*Schramm* und *Luckert*). **179**, 73.
— und Dampfdruckmaximum (*Jänecke*). **182**, 177.
— Zweistoffsystem mit Nitrobenzol (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 405, 410.
Extinktionskoeffizienten, Bilirubinoide (*Stern* und *Pruckner*). **182**, 118.
— Brom in H_2O und CH_3OH (*Nachod*). **182**, 216.
— Chlormonoxyd, Chlordioxyd in CCl_4 (*Luther* und *Hoffmann*). **177**, 19.
— Chlorophylle und Porphyrine in Dioxan (*Stern* und *Pruckner*). **180**, 322.
— Dinitrophenolation (*v. Halban* und *Seiler*). **181**, 73.
— Kobaltsalze (*v. Kiss* und *Gerendás*). **180**, 118.
— Leukomethylenblauchlorid (*Holst*). **182**, 325ff.
— Porphyrine im UV (*Pruckner* und *Stern*). **177**, 388, 394. (*Stern* und *Molvig.*) **178**, 171, 178, 179. (*Stern* und *Deželić*). **179**, 277.
— Porphyrine (*Stern* und *Molvig*). **177**, 366, 367.
— Porphyrin-Ester (*Stern* und *Wenderlein*). **177**, 171f.
— Porphyrin-Metallkomplexe (*Stern* und *Deželić*). **180**, 132.
— Imido-porphyrine (*Stern* und *Pruckner*). **178**, 422, 423.
— Pyrrolfarbstoffe (*Pruckner* und *Stern*). **180**, 27.

Fällbarkeit von Hochpolymeren (*Schulz*). **179**, 321.
Fällungsmechanismus, Calciumfluorid (*Jensen*). **180**, 112.
Faserstoffe, Orientierung der Kristallite in (*Hosemann*). **179**, 356.
Fermentreaktionen und optische Reinheitszunahme (*Langenbeck* und *Triem*). **177**, 406.
Fettsäuren, Feinbau und Umwandlung langkettiger (*Thiessen* und *Stauff*). **177**, 398.
Flammenfront, Temperaturgefälle (*Sachsse*). **180**, 305.
Flammengeschwindigkeit, Möglichkeit der theoretischen Berechnung (*Jost* und *v. Müffling*). **181**, 208.
— Temperaturabhängigkeit (*Sachsse*). **180**, 305.
Fließvermögen von Polystyrolen (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 363, 365, 367.
Flüssigkeit, Oberflächenspannung, Parachor, Volumenkontraktionen in Mischungen von (*Angelescu* und *Eustatiu*). **177**, 263.
Flüssigkeitspotential, binäre Elektrolyte (*Kilpi* und *Meretoja*). **180**, 269.
Fluorescenz der Chlorine (*Stern*). **182**, 186.
Fluorwasserstoffsäure, Glimmlichtelektrolyse (*Klemenc* und *Kalisch*). **182**, 97.
Formaldehyd, *Cannizzaro*sche Reaktion in D_2O (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 383.
— Kondensation und Polymerisation in D_2O (*Walters*). **182**, 273.
Freiheitsgrad und Erstarrungsvorgang (*Schramm* und *Luckert*). **179**, 73.

Fremdmetalle, Einfluß auf die Polymorphie des Zinns (*Cohen* und *van Lieshout*). **178**, 225.
Fremdsubstanzen, Einbau von — bei Kristallisation, Gesetze der Ausscheidung (*Riehl*). **177**, 224.
d-Fructose, Umlagerung aus *d*-Glucose (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 397.
Fructose-6-phosphorsäureester, Umlagerung in Glucosephosphorsäureester (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 397, 464.

Galvanische Elemente und ideale Ketten (*E. Lange* und *Nagel*). **181**, 1, 32, 33, 34.
Galvanoketten siehe Ketten.
Gasadsorption siehe Adsorption.
Gefrierpunktsuntersuchungen an Lithium- und Caesiumhalogeniden (*J. Lange*). **177**, 193.
Glas, EMK zwischen — und Salzschmelzen (*v. Lengyel* und *Sammt*). **181**, 55.
Gleichgewichtsverhältnis von *o*-, *m*- und *p*-Aminophenol (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **177**, 306.
Gleichgewichtsverschiebung und Adsorption (*Erbacher*). **182**, 256.
Glimmlichtelektrolyse (*Klemenc* und *Eder*). **179**, 1.
— Chlorwasserstoffsäure (*Klemenc* und *Kalisch*). **182**, 91.
Glimmentladungen in H_2, O_2, N_2 mit Neon-Zusatz (*Harteck* und *Roeder*). **178**, 389.
d-Glucose, Umlagerung in *d*-Fructose und *d*-Mannose (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 397, 401.
Glucosephosphorsäureester, Umlagerung aus Fructose-6-phosphorsäureester (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 397, 404.
Glykokoll, Einbau von Deuterium (*Günther* und *Bonhoeffer*). **180**, 200.
Glyoxal, *Cannizzaro*sche Reaktion in D_2O (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 384.
Gold, Zerteilungsgrad und Wärmeinhalt (*Fricke* und *Meyer*). **181**, 409.
Grenzflächenspannung und *Traube*sche Regel (*Boas-Traube* und *Vollmer*). **178**, 328.

Harnstoff, Mischbarkeit mit anderen organischen Verbindungen (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **181**, 114, 117.
Hefe, Einbau von Deuterium (*Günther* und *Bonhoeffer*). **180**, 185, 189.
Helium, Quantitative Trennung von Neon (*Peters*). **180**, 44.
Heterodisperse Stoffe, Diffusion (*Sakurada* und *Taniguchi*). **179**, 227.
Hexosenumlagerungen in schwerem Wasser (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 392.
Heyer-Wetzel-Effekt (*Cohen* und *Cohen-de Meester*). **182**, 104.
Hinderung, sterische, siehe Sterische Hinderung.
Hochpolymere, Löslichkeit und Fällbarkeit (*Schulz*). **179**, 321.
— Kondensationsgleichgewichte (*Schulz*). **182**, 127, 129.
— osmotischer Druck (*Schulz*). **180**, 1.
— osmotischer Druck von Methylcellulosen (*Schulz*). **177**, 453.
— Polyacrylsäure (*Kern*). **181**, 249.
— synthetische und natürliche (*Schulz*). **182**, 142.
Hydratation der *MgO*-Oberfläche (*Jagitsch*). **181**, 218.
Hydratationsenergie, Edelgase (*E. Lange* und *Watzel*). **182**, 7, 15.
Hydratationswärme, Salze in H_2O und D_2O (*E. Lange* und *Martin*). **180**, 239.

Hydratbildungswärmen, $CuSO_4$-Anhydrid in H_2O und D_2O (*E. Lange* und *Sattler*). **179**, 427.
Hydratcellulose, Umwandlung in natürliche Cellulose (*Kubo* und *Kanamaru*). **182**, 341, 342, 347.
Hydrazin, Redoxpotential (*Holst*). **180**, 161.
Hydrierungswärmen ungesättigter Ester (*Schjånberg*). **179**, 39.
Hydrolysegeschwindigkeit, Enoläther (*A. Skrabal* und *R. Skrabal*). **181**, 449, 459.

Inkubationszeit, CaF_2-Lösungen (*Jensen*). **180**, 102, 106, 107.
— Passivität von Chrom (*E. Müller*). **181**, 98.
Ionenadsorption siehe Adsorption von Ionen.
Ionenkonzentration bei schwer löslichen Salzen (*E. Lange* und *Nagel*). **177**, 321.
Ionenprodukt, Essigsäure in Äthylalkohol—Wasser (*Kilpi* und *Warsila*). **177**, 427.
Ionenviscosität, Konzentrationsanomalie (*Tollert*). **180**, 383, 387.
Isolierstoffe, flüssige (*Reiß*). **178**, 37.
Isotherme der Kapillarschicht (*Bakker*). **178**, 198, 210, 213.
Isotope, Mengenverhältnis C_{12}/C_{13} im Diamant (*Frerichs*). **181**, 355.
— von Wasserstoff siehe Deuterium.

Kaliumchlorid, genaue Dichte bei 0° C (*Batuecas*). **182**, 167, 174.
Kaliumcyanid, Konstitution (*Spacu* und *Popper*). **180**, 154.
Kaliumglas als Elektrolyt (*v. Lengyel* und *Sammt*). **181**, 62.
Kaliumrhodanid, Konstitution, Molekularrefraktion (*Spacu* und *Popper*). **182**, 389.
Kaliumselenocyanid, Konstitution (*Spacu* und *Popper*). **180**, 154.
Kalkspat, genaue Dichte bei 0° C (*Batuecas* und *Casado*). **181**, 197, 201.
Kapillarschicht, sphärische, Thermodynamik (*Bakker*). **178**, 193.
Kartoffelstärke (*Badenhuizen* und *Katz*). **182**, 80.
Katalyse, homogene in Flüssigkeiten, siehe auch Wasserstoffionenkatalyse.
— periodisch wirkende Reaktionen, Theorie (*Bennewitz*). **181**, 151.
— von Wasserstoffsuperoxyd an Platin (*Erbacher*). **180**, 141, 150.
Kautschuk, Temperaturabhängigkeit der Spannung in — bei konstanter Dehnung (*Hauk* und *Neumann*). **182**, 285.
Kernprozesse (*Erbacher* und *Philipp*). **179**, 263.
Ketisierungsgeschwindigkeit, Vorgleichgewicht (*Nachod*). **182**, 218.
Keto-Enolgleichgewicht in H_2O, D_2O, CH_3OH und CH_3OD (*Nachod*). **182**, 198ff.
Keto-Enoltautomerie in H_2O und D_2O (*Bonhoeffer* und *Reitz*). **179**, 146.
— in leichten und schweren Lösungsmitteln (*Nachod*). **182**, 193.
Ketten, ideale, Grundsätze zur Verwirklichung (*E. Lange* und *Nagel*). **181**, 1, 22.
— Salzsäure-Galvanoketten, nicht-isotherme (*Szabó*). **181**, 169.
Kettenmoleküle, Adsorption (*Broda* und *Mark*). **180**, 392.
— Polystyrole (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 361.
Kettenreaktion, *Cannizzaro*sche Reaktion (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 387.
— thermische Polymerisation von Styrol (*Dostal* und *Jorde*). **179**, 29.
Kobaltchlorid, Lichtabsorption (*v. Kiss* und *Gerendás*). **180**, 117, 125.
Kohlensäure, zweite Dissoziatonskonstante (*Kauko* und *Airola*). **179**, 307.
Kohlenstoff, Isotopenverhältnis C_{12}/C_{13} im Diamant (*Frerichs*). **181**, 355.

Kohlenwasserstoffe, Wirkungsquerschnitt-Berechnungen (*Eirich* und *Simba*). **180**, 459ff.
Kolbenpumpe, elektromagnetische für Laboratoriumszwecke (*Brenschede*). **178**, 74.
Komplexbildung, Diketon+Säure (*Nachod*). **182**, 209.
Kondensation von Formaldehyd in D_2O (*Walters*). **182**, 275, 276.
— Kinetik; — — von Hochpolymeren (*Schulz*). **182**, 137.
Konstitution von Chlorophyllderivaten (*Stern* und *Pruckner*). **180**, 321.
— von Kaliumrhodanid (*Spacu* und *Popper*). **182**, 389, 392.
Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale von Amalgamen (*Erdey-Grúz* und *Vászonyi-Zilahy*). **177**, 297.
Konzentrationsanomalie der spezifischen Ionenviscosität (*Tollert*). **180**, 383.
Konzentrationsketten, Amalgam (*Ulich* und *Spiegel*). **177**, 103.
— mit Lithiumsalzen (*Spiegel* und *Ulich*). **178**, 188.
Kovolumen, spezifisches, und osmotischer Druck (*Schulz*). **177**, 457.
Kristallgitter, Oberflächenvorgänge (*Imre*). **177**, 409.
Kristallisation, Diagramm isomerer Aminophenole (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **177**, 312.
Kristallite in Faserstoffen (*Hosemann*). **179**, 356.
Krypton, Mischkristalle mit Argon, Methan (*Veith* und *Schröder*). **179**, 16.
Kupferoxyd, Mischungen mit Eisenoxyd (*Kittel*). **178**, 88.

Lamellenabstand, Theorie der Schillerschichten (*Bergmann, Löw-Beer* und *Zocher*). **181**, 309, 311.
Leitfähigkeit siehe auch Oberflächenleitfähigkeit.
— Isobuttersäure (*Kern*). **181**, 263.
— Calciumfluorid (*Jensen*). **180**, 97, 109, 111.
— organische Flüssigkeiten, bei hohen Spannungen (*Reiß*). **178**, 37.
— Polyacrylsäure und Salze (*Kern*). **181**, 261.
— hydrophobe Kolloide (*Rutgers* und *Overbeek*). **177**, 29.
— Lithium- und Caesiumhalogenide (*J. Lange*). **177**, 193.
— Schmelzelektrolyte (*Erdey-Grúz*). **178**, 138.
— in flüssigem SO_2 gelöste Stoffe (*Jander* und *Wickert*). **178**, 60.
Lichtabsorption, Fluorescenz der Chlorine (*Stern*). **182**, 186.
— Chlorophyllderivate (*Stern* und *Pruckner*). **180**, 321.
— Kobaltlösungen (*v. Kiss* und *Gerendás*). **180**, 117, 125.
— Leukomethylenblauchlorid (*Holst*). **182**, 325, 329.
— Reaktion Methylenblau — Phenylhydrazinsulfonat im gelben und roten Spektralgebiete (*Holst*). **179**, 174.
— Porphyrine in verschiedenen Lösungsmitteln (*Stern, Wenderlein* und *Molvig*). **177**, 41. (*Stern* und *Wenderlein.*) **177**, 165. (*Stern* und *Molvig.*) **177**, 365. (*Pruckner* und *Stern.*) **177**, 387. (*Stern* und *Molvig.*) **178**, 161. (*Stern* und *Deželić.*) **179**, 275.
— Porphyrine — Metallkomplexe (*Stern* und *Deželić*). **180**, 131.
— Einfluß von Carbonyl- und Sulfonsäuremethylestergruppe auf die — von Porphyrinen (*Stern* und *Molvig*). **177**, 375.

Lichtabsorption, Einfluß der NO_2-Gruppen auf die — von Porphyrinen (*Stern* und *Molvig*). **177**, 369.
— Imidoporphyrine (*Stern* und *Pruckner*). **178**, 420.
— Pyrrolfarbstoffe (*Pruckner* und *Stern*). **180**, 25. **182**, 117.
— Zinnhalogenide (*Fromherz* und *Walls*). **178**, 29.
Linienverbreiterung, relative — und Spektralanalyse (*Eisenlohr* und *Alexy*). **179**, 241.
Lithiumamalgam als Elektrode (*Spiegel* und *Ulich*). **178**, 187.
Lithiumchlorid in Alkoholen, Diffusionsmessungen (*Sitte* und *Daniel*). **182**, 312ff.
Lithiumglas als Elektrolyt (*v. Lengyel* und *Sammt*). **181**, 64.
Löslichkeit, Acetylaceton in H_2O und D_2O (*Nachod*). **182**, 205.
— Ammonphosphate bei höheren Temperaturen (*Jänecke*). **177**, 7.
— anorganische Verbindungen in flüssigem SO_2 (*Jander* und *Ruppolt*). **179**, 43, 47.
— Bleichromat in Salpetersäure (*Imre*). **177**, 421.
— Calciumfluorid (*Jensen*). **180**, 95.
— Hochpolymere (*Schulz*). **179**, 321.
— Mannit in H_2O und D_2O (*Nachod*). **182**, 206.
— und Molekulargewicht (*Schulz*). **179**, 350.
— Phenol in H_2O und D_2O (*Nachod*). **182**, 207.
— Stoffe in flüssigem SO_2 (*Jander* und *Wickert*). **178**, 60.
— Wasserstoff in Mangan (*Sieverts* und *Moritz*). **180**, 249, 256.
Löslichkeitsprodukt schwer löslicher Salze (*E. Lange* und *Nagel*). **177**, 321.
Lösungsmittel, allgemeine Betrachtungen (*Wickert*). **178**, 361.
— Definition (*Wickert*). **178**, 365.
— flüssiges Schwefeldioxyd als — (*Jander* und *Wickert*). **178**, 57.
Lösungswärme, $CuSO_4$ in H_2O und D_2O (*E. Lange* und *Sattler*). **179**, 427, 431.
— Edelgase (*E. Lange* und *Watzel*). **182**, 1.
— Goldverbindungen (*Fricke* und *Meyer*). **181**, 416.
— Hochpolymere (*Schulz*). **180**, 10, 13.
— integrale von $NaCl$ in H_2O—D_2O-Mischungen (*E. Lange* und *Martin*). **178**, 214.
— verschiedene Salze in H_2O und D_2O (*E. Lange* und *Martin*). **180**, 233ff.
Lösungszustand hochmolekularer Verbindungen (*Schulz*). **179**, 353.
— von Seifen (*Ulmann*). **182**, 18.
Lokalelement, Potential von Cadmium (*F. Müller* und *Dürichen*). **182**, 241.
Lückenbildungswärme, Edelgas—Wasser (*E. Lange* und *Watzel*). **182**, 11.
— Salze in H_2O und D_2O (*E. Lange* und *Martin*). **180**, 239, 241, 243, 244.

Magnesium, Auflösung in Amin-Salzlösungen (*Bodforss* und *Wallén*). **181**, 229.
— genaue Dichte bei 0° C (*Batuecas* und *Casado*). **181**, 197, 206.
Magnesiumammoniumphosphat, thermisches Verhalten (*Sagortschew*). **182**, 31, 36.
Magnesiumoxyd, Bewässerung von (*Jagitsch*). **189**, 215.
— Mischungen mit Eisenoxyd (*Kittel*). **178**, 86.
Mangan und Wasserstoff (*Sieverts* und *Moritz*). **180**, 249.
Manganoxalat-Dihydrat, Entwässerungsgeschwindigkeit (*Volmer* und *Seydel*). **179**, 153.
d-Mannose, Umlagerung aus *d*-Glucose (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 397.

Mehrstoffsysteme, *o*-, *m*- und *p*-Aminophenol (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **177**, 306.
— Aktivität von Nitrobenzol und Arylhalogeniden (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 405.
— binäre, Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische (*Jänecke*). **182**, 413.
— Campher—Bromcampher, Campher—Bromcampher—Borneol (*Hrynakowski, Staszweski* und *Szmyt*). **177**, 95.
— Dampfdruckmaxima binärer Systeme (*Jänecke*). **182**, 177.
— Dreistofflegierungen (*Schramm* und *Luckert*). **179**, 73.
— Entmischungserscheinungen $H_2O-H_3PO_4-NH_3$ (*Jänecke*). **177**, 11.
— flüssige binäre (*Angelescu* und *Eustatiu*). **177**, 263.
— Gleichgewicht fest—flüssig, beschränkte Mischbarkeit organischer Dreistoffsysteme (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **181**, 113.
— — — organische Verbindungen (*Hrynakowski, Staszewski* und *Szmyt*). **178**, 293.
— *MgO*/Wasser (*Jagitsch*). **181**, 215.
— Mischungen von Oxyden (*Kittel*). **178**, 84 ff.
— Nitrobenzol und Arylhalogenide (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 110.
— Schmelzdiagramme von kondensierten Gasen (*Veith* und *Schröder*). **179**, 16.
Metallkristalle, Wachstum von *Ag* (*Erdey-Grúz* und *Kardos*). **178**, 255. *Cu* (*Erdey-Grúz* und *Frankl*). **178**, 266.
Metalloberfläche, Adsorption von Metallionen an (*Erbacher*). **182**, 243.
— elektrochemische Belegung mit anderen Metallen (*Erbacher*). **178**, 15, 43.
Methylacetylaceton, Enolisierung in leichten und schweren Lösungsmitteln (*Nachod*). **182**, 193.
Methylenblau, Redoxsystem (*Holst*). **179**, 172. **180**, 162. **182**, 321.
Methylenchlorid, Zweistoffsystem mit Nitrobenzol (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 406.
Mineralsäuren, starke, Stärke von — (*v. Halban* und *Seiler*). **181**, 70.
Mischbarkeit, beschränkte in Dreistoffsystemen (*Hrynakowski, Staszewski* und *Szmyt*). **178**, 293. (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **181**, 113.
Mischkristallbildung, Gleichgewichte fest—flüssig in Mehrstoffsystemen (*Hrynakowski, Staszewski* und *Szmyt*). **177**, 95.
— in binären Systemen (*Jänecke*). **182**, 177, 413.
— Nitrobenzol — Arylhalogenide (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 405 ff.
Mischkristalle von kondensierten Gasen (*Veith* und *Schröder*). **179**, 16.
— Chrom—Eisen, Nickel—Eisen, Chrom—Nickel (*Becker, Hertel* und *Kaster*). **177**, 216 f.
Mischungslücke organischer Mehrstoffsysteme (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **181**, 113.
Mitfällung von SO_4^{2-} bei Fällung von $BaSO_4$ (*Karaoglanov*). **178**, 143.
Molekülbau und Sorption bei Gasen (*Peters* und *Lohmar*). **180**, 58.
Molekülkolloide, heteropolare (*Kern*). **181**, 249, 283. **182**, 145. (*Kilpi*). **182**, 147.
Molekülverbindungen, innere — isomerer Aminophenole (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **177**, 306.
Molekulardispersion in homologen Esterreihen (*Albert*). **182**, 423.
Molekulardurchmesser, neue Methode zur Messung des — (*Rădulescu* und *Ţilenschi*). **179**, 210.
Molekulargewicht und Fällbarkeit von Hochpolymeren (*Schulz*). **179**, 343.
— Bestimmung durch Fällen (*Schulz*). **179**, 349.

Molekulargewicht verschiedener Polystyrole und spezifisches Volumen (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 368, 381.
— von Hochpolymeren (*Schulz*). **180**, 14.
— von Methylcellulosen (*Schulz*). **177**, 456.
Molekularrefraktion siehe Molrefraktion.
Molekularstruktur von Ölen (*Vorländer* und *Specht*). **178**, 93.
Molekularvolumen siehe Molvolumen.
Molekularzustand bei hochmolekularen Lösungen, Temperatur und osmotischer Druck (*Schulz*). **180**, 1.
Molrefraktion in homologen Esterreihen (*Albert*). **182**, 423.
— von Kaliumrhodanid (*Spacu* und *Popper*). **182**, 389, 392.
— von Pentensäureestern (*Schjånberg*). **178**, 274.
Molvolumen bei binären flüssigen Systemen (*Angelescu* und *Eustatiu*). **177**, 267.
— scheinbares, von *NaCl* und *KCl* (*Batuecas*). **182**, 167.
— verschiedene Säuren und Salze (*J. Lange* und *Herre*). **181**, 343.
Monochloracetat, hydrolytischer Zerfall in leichtem und schwerem Wasser (*Reitz*). **177**, 85.
Monostyrol, Verbrennungswärme (*v. Luschinsky*). **182**, 348.
Mutarotation in schwerem Wasser (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 392.

Naphthaline, hydrierte, photochemische Umwandlungen (*Kemula* und *Dunicz*). **181**, 359.
Natriumchlorid, genaue Dichte bei 0° C (*Batuecas* und *Casado*). **181**, 197, 204. (*Batuecas*). **182**, 167, 170.
Natriumglas als Elektrolyt (*v. Lengyel* und *Sammt*). **181**, 59.
Natriumjodid in C_2H_5OH, Diffusionsmessung (*Sitte* und *Daniel*). **182**, 313f.
Natriumoleat, spezifisches Volumen (*Ulmann*). **182**, 18, 21, 27.
Neon, quantitative Trennung von Helium (*Peters*). **180**, 44.
Neutralisation, einer — analoge Vorgänge in flüssigem Schwefeldioxyd (*Jander* und *Wickert*). **178**, 65.
Nitrobenzol, Aktivität (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 110.
— Aktivität in Zweistoffsystemen mit Arylhalogeniden (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 405.
Nitrosylchlorid, Bildungsgeschwindigkeit (*Krauß* und *Saracini*). **178**, 245.
Normalelemente und ideale Ketten (*E. Lange* und *Nagel*). **181**, 1.

Oberflächenänderung, Registrierung und Emaniermethode (*Born*). **179**, 256.
Oberflächenleitfähigkeit an Diaphragmen (*Komagata* und *Nishikawa*). **179**, 461.
Oberflächenvorgänge an Kristallgittern (*Imre*). **177**, 409.
Öle, kristalline (*Vorländer* und *Specht*). **178**, 95.
— Mechanische Doppelbrechung (*Vorländer* und *Specht*). **178**, 93.
Optische Aktivität, Theorie von Entstehung und Erhaltung (*Langenbeck* und *Triem*). **177**, 401.
— — Racemisierungsversuche (*v. Weber*). **179**, 295.
Osmotischer Druck, „Anschauliche" Deutung der Osmose (*Thiel*). **178**, 374.
— — bei höheren Temperaturen; Theorie und *Ulmann*sche Meßmethode (*Wohl*). **179**, 195.

Osmotischer Druck, Polyacrylsäure (*Kern*). **181**, 268.
— — Temperaturabhängigkeit (*Schulz*). **180**, 1.
— — Theorie (*Thiel*). **180**, 314.
— — von Methylcellulosen (*Schulz*). **177**, 453.
Oxalsäure, Kinetik der thermischen Zersetzung (*Dinglinger* und *Schröer*). **179**, 401.
— thermische Zersetzung (*Dinglinger* und *Schröer*). **181**, 375.
Oxydation von Eisengluconaten (*Neiger* und *Neuschul*). **177**, 355.
Oxydations-Reduktionspotentiale siehe unter Redoxpotential und Redoxsystem.
Oxydgemische, Übergang zur chemischen Verbindung (*Kittel*). **178**, 81.
Oxydschicht und Überspannung (*Masing* und *Laue*). **178**, 12.

Palladium und Reaktion $H_2 \rightleftarrows 2H$ (*C. Wagner*). **181**, 244.
— Wasserstoffabscheidung (*Kandler, Knorr* und *Schwitzer*). **180**, 281.
Paraffinöl, Einfluß von Zusatz von — auf Polymerisation (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 370.
Passivität bei Chrom (*E. Müller*). **181**, 89. (*W. J. Müller.*) **181**, 469.
Paucimolekulare Schichten (*Rădelescu* und *Ţilenschi*). **179**, 210.
p_H und Redoxsysteme (*Holst*). **182**, 334ff.
p_H-Wert von Bezugslösungen (*Kauko* und *Airola*). **178**, 437, 450.
Pentensäureester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung (*Schjånberg*). **179**, 32.
Pentinsäuren, Verbrennungswärme, Refraktionsdaten und alkalische Verseifung (*Schjånberg*). **181**, 430.
Perchlorsäure, Glimmlichtelektrolyse (*Klemenc* und *Eder*). **179**, 1.
Periodische Reaktionen, Chlorknallgaselektrode (*Biastoch*). **181**, 133.
— — Theorie der katalytischen (*Bennewitz*). **181**, 151.
Peritektikum, Dreistofflegierungen (*Schramm* und *Luckert*). **179**, 73.
Phasengrenzen, Potentialdifferenzen (*E. Lange* und *Nagel*). **181**, 7.
Phorbine, Lichtabsorption (*Stern* und *Pruckner*). **180**, 327.
Phosphor, radioaktiver, Gewinnung in unwägbarer Menge (*Erbacher* und *Philipp*). **179**, 263.
Photochemie der reversiblen Redoxsysteme (*Holst*). **179**, 187. **182**, 321, 333.
— Reaktionen der Eisengluconate (*Neiger* und *Neuschul*). **177**, 355.
— Sensibilisierung von Oxydationen (*Brenschede* und *Schumacher*). **177**, 245.
— Umwandlungen von hydrierten Naphthalinen (*Kemula* und *Dunicz*). **181**, 359.
Photolyse von Chlordioxyd, Kinetik (*Luther* und *Hoffmann*). **177**, 27.
Platin, Adsorption an — von Metallionen (*Erbacher*). **182**, 256.
— blankes und platiniertes — als Elektrode für Chlorgnallgaselektrode (*Biastoch*). **181**, 136, 142, 143, 147.
— Wasserstoffabscheidung siehe auch Wasserstoffüberspannung (*Kandler, Knorr* und *Schwitzer*). **180**, 281.
— Wasserstoffüberspannung (*v. Náray-Szabó*). **181**, 371.
Platinoberfläche, Aktivität, H_2O_2-Katalyse (*Erbacher*). **180**, 141.
Polarisation, Vor-, anodische und kathodische (*Masing* und *Laue*). **178**, 7.
Polarisierbarkeit von NR_4-Ionen (*J. Lange*). **177**, 200.
Polyacrylsäure, ein Modell des Eiweißes (*Kern*). **181**, 249.
— Leitfähigkeit (*Kern*). **181**, 263.
— Osmotischer Druck (*Kern*). **181**, 268.

Polyacrylsäure, Viscosität (*Kern*). **181**, 283, 285, 286, 293, 299.
Polymere Verbindungen siehe Hochpolymere.
Polymerisation, Formaldehyd in schwerem Wasser (*Walters*). **182**, 275.
— Kondensationsgleichgewichte (*Schulz*). **182**, 127, 129.
— Photo- — des Acetylens (*Kemula* und *Dunicz*). **181**, 359.
— Polyacrylsäure (*Kern*). **181**, 256.
— Polystyrole (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 361, 380.
— von Styrol, Kinetik (*Sueß, Pilch* und *Rudorfer*). **179**, 361. (*Sueß* und *Springer.*) **181**, 81.
— thermische — von Styrol (*Dostal* und *Jorde*). **179**, 23.
Polymerisationsgrad (*Schulz*). **179**, 342.
Polymorphie, akute Zinnpest (*Cohen, Cohen-de Meester* und *Landsman*). **181**, 124.
— fehlerhafte Verfahren bei der Feststellung von Nichtexistenz von — (*Moesveld*). **178**, 455.
— graues Zinn-weißes Zinn, Zusätze von Fremdmetallen (*Cohen* und *van Lieshout*). **178**, 221.
— Umwandlung des Zinns (*Cohen* und *van Lieshout*). **177**, 331.
Polysaccharide, Einbau von Deuterium (*Günther* und *Bonhoeffer*). **180**, 185, 202.
Polystyrole (*Schulz*). **179**, 335. (*Sueß* und *Springer.*) **181**, 81.
— osmotischer Druck (*Schulz*). **180**. 1.
— Verbrennungswärme (*v. Luschinsky*). **182**, 348.
Polystyrolgläser verschiedener Kettenlänge (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 361.
Porphyrine, Lichtabsorption der — (*Stern, Wenderlein* und *Molvig*). **177**, 41. (*Stern* und *Wenderlein.*) **177**, 165. (*Stern* und *Molvig.*) **177**, 365. **178**, 161. (*Stern* und *Deželić*). **179**, 275.
— Lichtabsorption im UV (*Pruckner* und *Stern*). **177**, 387.
— Imido- —, Lichtabsorption (*Stern* und *Pruckner*). **178**, 420.
— oktasubstituierte, Lichtabsorption (*Pruckner* und *Stern*). **177**, 392.
— Spektren (*Stern* und *Pruckner*). **180**, 351.
Porphyrinmetallkomplexe, Lichtabsorption (*Stern* und *Deželić*). **180**, 131.
Potential $Cd \mid Cd^{2+}$ (*F. Müller* und *Dürichen*). **182**, 233.
— Phasenschemata (*E. Lange* und *Nagel*). **181**, 8, 28, 40, 50.
— von *Hg*-Elektroden (*Erdey-Grúz* und *Szarvas*). **177**, 277.
ζ-Potential und Trocknungsgrad (*Kanamaru, Takada* und *Maeda*). **182**, 278.
Prädissoziation, Leukomethylenblau (*Holst*). **179**, 174.
Propan, Dampfdruckmessung (*Harteck* und *Edse*). **182**. 220ff.
Protonen siehe unter Wasserstoffionen.
Puffer, $NH_4Cl—NH_4OH$, Auflösung von *Mg* (*Bodforss* und *Wallén*). **181**, 233.
Puffergemische (*Kilpi*). **177**, 116.
— und Austausch mit D_2O und organischen Substanzen (*Geib*). **180**, 229.
Pufferkapazität (*Kilpi* und *Meretoja*). **179**, 375, 378.
— und Dissoziationskonstante (*Kilpi*). **180**, 464, 469.
Purpurine, Lichtabsorption und Konstitution (*Stern* und *Pruckner*). **180**, 333.
Pyknometer, Präzisionsmethode (*Batuecas* und *Casado*). **181**, 197.
— Präzisionsmethode für feste Körper, Flüssigkeiten und Lösungen (*Batuecas*). **182**, 167.
Pyrogallol, Austausch mit schwerem Wasser (*Geib*). **180**, 211, 218, 229, 231.

Pyrrolfarbstoffe, Absorptionsspektren (*Pruckner* und *Stern*). **180**, 25.
— Lichtabsorption (*Stern* und *Pruckner*). **182**, 117.

Quecksilberelektrode, Potentiale von — in fremdionigen Lösungen (*Erdey-Grúz* und *Szarvas*). **177**, 277.
— tropfende (*Erdey-Grúz* und *Szarvas*). **177**, 278.
Quellung, Dekantatvolumen von Stärke (*Katz* und *Derksen*). **180**, 412.

Racemisierung und optische Aktivität (*Langenbeck* und *Triem*). **177**, 401.
Racemisierungsversuche (*v. Weber*). **179**, 295.
Radioaktive Messungen, Einlagerung von *ThB* und $PbCrO_4$ (*Imre*). **177**, 422.
Radioaktiver Phosphor siehe Phosphor, radioaktiver.
Radiumemanation, Adsorptionsuntersuchungen (*Siebert*). **180**, 169.
Raman-Spektrum, Dissoziation der Salpetersäure (*Redlich*). **182**, 46.
*Raoult*sches Gesetz und osmotischer Druck (*Thiel*). **178**, 386.
Redoxpotentiale und Reaktionsgeschwindigkeit (*Holst*). **178**, 282.
Redoxsysteme, Methylenblau + Phenylhydrazinsulfonat (*Holst*). **179**, 172.
— photochemisches Gleichgewicht (*Holst*). **182**, 321.
— substituierte Hydrazin- und Diazosulfonate (*Holst*). **180**, 161.
Refraktionsdaten, β-Vinylacrylsäureester und Pentinsäuren (*Schjånberg*). **181**, 430.
Reibung, Einwirkung von — auf Chrom (*E. Müller*). **181**, 106.
Reinheitszunahme, optische (*Langenbeck* und *Triem*). **177**, 401.
Resorcin, Austausch mit schwerem Wasser (*Geib*). **180**, 211, 217, 221, 222.
Reststrom (*Biastoch*). **181**, 149.
Retrogradieren, Grenzkonzentration (*Katz* und *Weidinger*). **180**, 423.
— *B*-Spektrum (*Samec* und *Katz*). **180**, 445.
Reversibilität von idealen Ketten (*E. Lange* und *Nagel*). **181**, 20.
Rhodine, Lichtabsorption und Konstitution (*Stern* und *Pruckner*). **180**, 330.
Röntgendiagramme, Ausmessungen der — von Faserstoffen (*Hosemann*). **179**, 358.
Röntgenspektrum, Verkleisterungstemperatur von Stärke (*Katz* und *Derksen*). **180**, 405.
— amorphe Spektra (*Samec* und *Katz*). **180**, 436.
Röntgenuntersuchungen an Cellulosen (*Kubo* und *Kanamaru*). **182**, 345, 348ff.
— an Goldpräparaten (*Fricke* und *Meyer*). **181**, 420.
Röstdextrinbildung (*Badenhuizen* und *Katz*). **182**, 73, 80, 89.
Rückaustausch, Resorcin in D_2O, dann H_2O (*Geib*). **180**, 211, 221.

Säure, Definition (*Wickert*) . **178**, 366.
Säure—Base-Katalyse in schwerem Wasser (*Reitz*). **179**, 119.
Säure—Base-Theorie von *Brönsted* (siehe auch Wasserstoffionenkatalyse), Prüfung (*Wickert*). **178**, 361.
— von *Brönsted* und Auflösung von *Mg* (*Bodforss* und *Wallén*). **181**, 229.
Salpetersäure, Dissoziation (*Redlich*). **182**, 42. (*v. Halban* und *Seiler*.) **182**, 48.
Salz, Definition (*Wickert*). **178**, 364.
Salze, schwerlösliche, Bedeutung des Löslichkeitsproduktes (*E. Lange* und *Nagel*). **177**, 321.
Salzsäure, EMK von Galvanoketten (*Szabó*). **181**, 169.

Salzwirkung bei Ionenreaktionen (*Lennart Smith*). **177**, 131.
Salipyrin, Mischbarkeit mit anderen organischen Verbindungen (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **181**, 117.
Sauerstoffatome, Reaktionen mit Lösungen (*Harteck* und *Stewart*). **181**, 183, 184.
Schillerschichten, Theorie (*Bergmann, Löw-Beer* und *Zocher*). **181**, 301.
Schmelzen, Erstarrungsvorgang bei Dreistofflegierungen (*Schramm* und *Lockert*). **179**, 73f.
— Leitfähigkeit (*Erdey-Grúz*). **178**, 140.
— von Salzen, EMK zwischen — und Glas (*v. Lengyel* und *Sammt*). **181**, 55.
— Wachstum von Kristallen (*Ag*) aus — (*Erdey-Grúz* und *Kardos*). **178**, 255.
Schmelzpunktminimum, binäre Systeme (*Jänecke*). **182**, 413.
Schmelzwärmen, *o*-, *m*- und *p*-Aminophenol (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **177**, 306.
Schwefeldioxyd, Chemie in flüssigem — (*Jander* und *Wickert*). **178**, 57. (*Jander* und *Ruppolt*).) **179**, 43.
Schwerefeld und osmotischer Druck (*Wohl*). **179**, 195.
Schwerer Wasserstoff und Verbindungen siehe Deuterium.
Schweres Wasser siehe Deuteriumoxyd.
Sedimentationsgleichgewicht, Druckkorrektur (*Drucker*). **180**, 378.
Sensibilisierung, photochemische, der Oxydation von Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid durch Chlor (*Brenschede* und *Schumacher*). **177**, 245.
Solvatation bei hydroxylhaltigen Cellulosen (*Schulz*). **177**, 458.
— von $CuSO_4$, Wärmeschema (*E. Lange* und *Sattler*). **179**, 437.
Solvatationsenergie, Edelgase (*E. Lange* und *Watzel*). **182**, 2.
Solvolyse in Schwefeldioxyd (*Jander* und *Wickert*). **178**, 57.
Sorption und Molekülbau bei Gasen (*Peters* und *Lohmar*). **180**, 58.
Spaltungsenergie der (*C*=*C*)-Bindung (*Schjånberg*). **178**, 278.
— — — Berechnung (*Schjånberg*). **181**, 431.
Spannungsdissoziationseffekt (*Reiß*). **178**, 37.
Spektrochemie ungesättigter Verbindungen (*v. Auwers* und *Hügel*). **178**, 315.
— von Pyridin- und Pyridonderivaten (*v. Auwers*). **178**, 322.
Spezifisches Gewicht siehe Dichte.
— Volumen siehe Volumen, spezifisches.
Sprödigkeit von Polystyrolen (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 379.
Stärke, physikalische Chemie der — (*Katz* und *Derksen*). **180**, 405. (*Katz* und *Weidinger*.) **180**, 423. (*Samec* und *Katz*). **180**, 436. (*Badenhuizen* und *Katz*.) **182**, 73.
Stalagmometer, Messung der Grenzflächenspannung (*Boas-Traube* und *Vollmer*). **178**, 327.
Statistik, klassische, und Verteilungsgleichgewicht (*Broda* und *Mark*). **180**, 396.
Sterische Hinderung, Theorie (*W. Hückel*). **178**, 113. **181**, 239. (*Brenschede*.) **181**, 243.
Sterischer Faktor, Reaktionen in Lösungen (*W. Hückel*). **180**, 139.
— — bei Reaktionen in Lösungen (*Brenschede*). **179**, 457. **180**, 403.
Strontiumhalogenide, Entwässerung von — (*Sieber*). **182**, 163.
Strukturänderung, Registrierung mit Emaniermethode (*Born*). **179**, 256.
Styrol, Polymerisation (*Sueß* und *Springer*). **181**, 81.
— thermische Polymerisation (*Dostal* und *Jorde*). **179**, 23.
— Polymerisation von — in Lösungen (*Sueß, Pilch* und *Rudorfer*). **179**, 361.

Sulfatelektrode in wasserfreiem Hydrazin (*Ulich* und *Biastoch*). **178**, 306.
Sulfonal, Mischbarkeit mit anderen organischen Verbindungen (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **181**, 114, 117.
Sulfoniumverbindungen, Kinetik der Salzbildung (*Hellström*). **177**, 337.
Symbasie, physikalische Chemie der — (*Badenhuizen* und *Katz*). **182**, 86.

Tapiokastärke (*Badenhuizen* und *Katz*). **182**, 80.
Temperaturabhängigkeit, Dehnung von Kautschuk (*Hauk* und *Neumann*). **182**, 285.
Tetrachlorkohlenstoff, Zweistoffsystem mit Nitrobenzol (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 409.
Tetramethylglucose, Umwandlung in Tetramethylmannose (*Fredenhagen* und *Bonhoeffer*). **181**, 397, 402, 403.
Thallium, Ladungsaustausch zwischen Thalli- und Thalloionen (*Majer*). **179**, 51.
Thermisches Verhalten einiger Verbindungen (*Sagortschew*). **182**, 31.
Thermische Zersetzung von Oxalsäure (*Dinglinger* und *Schröer*). **179**, 401. **181**, 385.
— — saures Bariumoxalat (*Sagortschew*). **177**, 235f.
— — von Thoroxalat (*Born*). **179**, 256.
Thermodynamik, Deutung des osmotischen Druckes (*Thiel*). **178**, 378.
— Lösungsenergie (*E. Lange* und *Watzel*). **182**, 4.
— von Kapillarschichten (*Bakker*). **178**, 193.
Thermoketten, elektrolytische (*Szabó*). **182**, 54. (*Hermans*). **182**, 49.
Thixotropie, Natriumoleat (*Ulmann*). **182**, 26.
Thorium, Verteilung von aktiviertem *Th*C″ in Thalliumsalzlösungen (*Majer*). **179**, 52.
Thoroxalat, thermische Zersetzung (*Born*). **179**, 256.
Titration, elektrochemische, Anwendung auf die Kinetik der Sulfoniumverbindungen (*Hellström*). **177**, 341.
Toluol, genaue Dichte bei 0° C (*Batuecas* und *Casado*). **181**, 197, 200.
*Traube*sche Regel, Gültigkeit für die Grenzfläche flüssig | flüssig (*Boas-Traube* und *Vollmer*). **178**, 323.
Trennung, quantitative, Helium von Neon (*Peters*). **180**, 44.
— — der Wasserstoffisotopen (*Peters* und *Lohmar*). **180**, 51.
Trennungsverfahren radioaktiver und -inaktiver Komponenten (*Erbacher* und *Philipp*). **179**, 266, 269, 272.
Trichlormethan, Zweistoffsystem mit Nitrobenzol (*Hrynakowski* und *Szmyt*). **182**, 408.
Trocknungsgrad, Einfluß auf ζ-Potential (*Kanamaru, Takada* und *Maeda*). **182**, 278.
— und Umwandlung von Cellulosen (*Kubo* und *Kanamaru*). **182**, 348.

Überspannung an Platin (siehe auch Wasserstoffüberspannung) (*Masing* und *Laue*). **178**, 1.
— und Adsorption (*v. Náray-Szabó*). **178**, 355.
— Wasserstoffabscheidung an *Pt* und *Pd* (*Kandler, Knorr* und *Schwitzer*). **180**, 281.
Ultrazentrifuge, Aktivität von Elektrolyten (*Drucker*). **180**, 359.
Umkristallisation und Ioneneinlagerung (*Imre*). **177**, 412.
Umwandlungen, photochemische, siehe Photochemie.

Umwandlungen, polymorphe, Einfluß von Fremdmetallzusätzen auf die — von Zinn (*Cohen* und *van Lieshout*). **177**, 333.
— — Geschwindigkeit der — bei Zinn (*Cohen* und *van Lieshout*). **177**, 331.
— Polymorphie des Zinns (*Cohen* und *van Lieshout*). **178**, 221.
Ungesättigte Verbindungen, spektrochemische Untersuchungen (*v. Auwers* und *Hügel*). **178**, 315.

*van der Waals*sche Kräfte in Elektrolyten (*J. Lange* und *Herre*). **181**, 329.
*Veibel*sche Lösung, Säurestufe (*Kauko* und *Airola*). **178**, 449.
Verbrennungswärme, β-Vinylacrylsäureester und Pentinsäuren (*Schjånberg*). **181**, 430.
— cis-Zimtsäure (*Eisenlohr* und *Metzner*). **178**, 342.
— von Mono- und Polystyrol (*v. Luschinsky*). **182**, 384.
— von Pentensäureestern (*Schjånberg*). **178**, 274.
Verdünnungswärme, Hochpolymere (*Schulz*). **180**, 10.
Verkleisterung, Schema des Vorganges (*Katz* und *Weidinger*). **180**, 434.
Verkleisterungstemperatur der Kartoffelstärke (*Katz* und *Derksen*). **180**, 405.
Verseifung, alkalische, von Pentensäureestern (*Schjånberg*). **179**, 32.
— — β-Vinylacrylsäureester und Pentinsäuren; Geschwindigkeit (*Schjånberg*). **181**, 430, 438.
— von Estern in schwerem Wasser (*Kailan* und *Ebeneder*). **180**, 157.
Verseifungsgeschwindigkeit, Einfluß von schwerem Wasser (*Kailan* und *Ebeneder*). **182**, 397.
β-Vinylacrylsäureäthylester, Verbrennungswärme, Refraktionsdaten und alkalische Verseifung (*Schjånberg*). **181**, 430.
Viscosität, Messungen an homologen Esterreihen (*Albert*). **182**, 421, 425, 427.
— spezifische, von Polyacrylsäure (*Kern*). **181**, 256.
— von binären flüssigen Systemen (*Angelescu* und *Eustatiu*). **177**, 270.
— von Polyacrylsäure und ihren Salzen (*Kern*). **181**, 283, 285, 286, 293, 299.
— wässeriger Elektrolytlösungen (*Tollert*). **180**, 383.
— dynamische (*Tollert*). **180**, 384.
Volumen, spezifisches, und Molekulargewicht von Polystyrolen (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 368, 381.
— — von Natriumoleat (*Ulmann*). **182**, 18, 21, 27.
Volumenänderung, Polystyrole (*Jenckel* und *Ueberreiter*). **182**, 379, 381.
Volumenkontraktion bei Mischungen zweier Flüssigkeiten (*Angelescu* und *Eustatiu*). **177**, 263.
Vorbehandlung von Metalloberflächen (*Erbacher*). **178**, 43.
Vorgleichgewicht, Anlagerung von Proton (Deuteron) an Substrat (*Reitz*). **179**, 119, 132.
— bei der Ketisierung (*Nachod*). **182**, 218.
— Theorie (*Bonhoeffer* und *Reitz*). **179**, 144f.
Vulkanisate, Dehnung von Kautschuk (*Hauk* und *Neumann*). **182**, 289ff.

Wachstum, elektrolytisches von *Cu* aus wässerigen Lösungen (*Erdey-Grúz* und *Frankl*). **178**, 266.
— — von Silberkristallen aus der Schmelze (*Erdey-Grúz* und *Kardos*). **178**, 255.

Wärmeinhalt verschiedener Zerteilungsgrade des Goldes (*Fricke* und *Meyer*). **181**, 409.
Wärmetönungen, kritische, Neuberechnung einiger — (*Roth* und *Bertram*). **179**, 445.
Wandelelektrolyse (*Klemenc* und *Eder*). **179**, 1.
Wasser, schweres, siehe Deuteriumoxyd.
Wasserstoff, Löslichkeit in Mangan (*Sieverts* und *Moritz*). **180**, 249, 256.
Wasserstoffatome, Reaktion mit Lösungen (*Harteck* und *Stewart*). **181**, 183, 187.
Wasserstoffelektrode in wasserfreiem Hydrazin (*Ulich* und *Biastoch*). **178**, 306.
Wasserstoffionen, Loslösung von — aus molekularem Wasserstoff (*Wirtz* und *Bonhoeffer*). **177**, 1.
Wasserstoffionenaktivität von Polyacrylsäure (*Kern*). **181**, 256, 257.
Wasserstoffionenkatalyse, Austausch $H_2 + D_2O \rightarrow HD + HDO$ (*Wirtz* und *Bonhoeffer*). **177**, 1.
— Hydrolyse von Monochloracetat in H_2O und D_2O (*Reitz*). **177**, 92.
— Mechanismus (*Bonhoeffer* und *Reitz*). **179**, 135.
— und sterische Hinderung (*W. Hückel*). **178**, 115.
Wasserstoffisotope siehe Deuterium.
Wasserstoffsuperoxyd, katalytische Zersetzung an Platin (*Erbacher*). **180**, 141, 150.
Wasserstoffüberspannung (siehe auch Überspannung), Mechanismus (*v. Naray-Szabó*). **181**, 367.
Wirkungsquerschnitt nichtkugeliger Teilchen (*Eirich* und *Simha*). **180**, 447.
Wismut, Abscheidung auf poliertem *Pt* (*Erbacher*). **180**, 147.

Zähigkeit siehe Viscosität.
Zersetzung, thermische, siehe Thermische Zersetzung.
Zimtsäuren, cis- (*Eisenlohr* und *Metzner*). **178**, 339.
Zinkoxyd, Mischungen mit Eisenoxyd (*Kittel*). **178**, 84.
Zinn-Komplexsalze, Lichtabsorption (*Fromherz* und *Walls*). **178**, 31f.
Zinnpest, akute (*Cohen*, *Cohen-de Meester* und *Landsman*). **181**, 124, 126, 128. (*Cohen* und *Cohen-de Meester*). **182**, 103.
Zustandsbilder, vollständige, in bezug auf p, T und Mischungsverhältnis, Dampfdruckmaximum binärer flüssiger Systeme (*Jänecke*). **182**, 413ff.
— in bezug auf p, T und Mischung (*Jänecke*). **182**, 177.

Autorenregister zu Band 177—182.

Jahreszahlen.

1936: Band 177. 1937: Band 178—180. 1938: Band 181 und 182.

Airola, A. siehe *Kauko, Y.* **178**, 437. **179**, 307.

Albert, O., Viscositätsmessungen an homologen Esterreihen mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen von *Thorpe* und *Roger*. **182**, 421.

Alexy, K. siehe *Eisenlohr, F.* **179**, 241.

Angelescu, E. und *Eustatiu, C.*, Beitrag zum Studium einiger flüssiger binärer Systeme, in denen sich Verbindungen bilden. **177**, 263.

v. Auwers, K., Zur Frage nach den Atomrefraktionen des Amidstickstoffs. **179**, 61.

— Berichtigung und Ergänzung zur Arbeit: „Zur Spektrochemie von Pyridin- und Pyridonderivaten". **178**, 322.

— und *Hügel, R.*, Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen. **178**, 315.

Badenhuizen jr., N. P. und *Katz †, J. R.*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. **182**, 73.

Bakker, G., Zur Thermodynamik der sphärischen Kapillarschicht eines einheitlichen Stoffes. **178**, 193.

Batuecas, T., Pyknometrische Präzisionsmethode für feste Körper, Flüssigkeiten und Lösungen. Neubestimmung der Dichte bei 0° C von wässerigen Natrium- und Kaliumchloridlösungen. Beitrag zum scheinbaren Molvolumen dieser Elektrolyte im gelösten Zustande. **182**, 167.

— und *Casado, F. L.*, Pyknometrische Präzisionsmethode für Flüssigkeiten und feste Körper. **181**, 197.

Becker, G. siehe *Roth, W. A.* **179**, 450.

— *Hertel, E.* und *Kaster, C.*, Über Reaktionen, bei denen ein Austausch von Metallatomen zwischen einer Gasphase und einer festen Phase stattfindet. **177**, 213.

Bennewitz, K., Zur Theorie periodisch wirkender katalytischer Reaktionen. **181**, 151.

Bergmann, P., *Löw-Beer, P.* und *Zocher, H.*, Beitrag zur Theorie der Schillerschichten. **181**, 301.

Bertram, A. siehe *Roth, W. A.* **179**, 445.

— und *Roth, W. A.*, Die Bildungswärmen von Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid. **178**, 227.

Biastoch, K., Die Chlorknallgaselektrode; ein Beispiel periodischer Reaktionen. **181**, 133.

— siehe *Ulich, H.* **178**, 306.

Boas-Traube, S. und *Volmer, M.*, Über die Gültigkeit der *Traube*schen Regel für die Grenzfläche flüssig | flüssig. **178**, 323.

Bodforss, S. und *Wallén, K.-A.*, Die Auflösung von Magnesium in Amin-Salzlösungen. **181**, 229.
Bonhoeffer, K. F. siehe *Fredenhagen, H.* **181**, 379. 392.
— siehe *Günther, G.* **180**, 185.
— siehe *Jungers, J. C.* **177**, 460.
— siehe *Walters, W. D.* **182**, 265.
— siehe *Wirtz, K.* **177**, 1.
— und *Reitz, O.*, Bemerkungen zum Mechanismus der Wasserstoffionenkatalyse. **179**, 135.
— und *Walters, W. D.*, Enolisierung und Aldolkondensation. **181**, 441.
Born, H.-J., Über eine Methode zur Registrierung selbst kurzdauernder Struktur- und Oberflächenänderungen mittels des Emaniervermögens. Thermische Zersetzung des Thoroxalats. **179**, 256.
Bredée, H. L. siehe *Cohen, E.* **178**, 184.
Brenschede, W., Eine elektromagnetische Kolbenpumpe für Laboratoriumszwecke. **178**, 74.
— Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen. **179**, 457. **180**, 403. **181**, 243. (Siehe auch *Hückel, W.* **180**, 139.)
— und *Schumacher, H.-J.*, Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid. **177**, 245.
Broda, E. und *Mark, H.*, Zur Adsorption von Kettenmolekülen. **180**, 392.

Casado, F. L. siehe *Batuecas, T.* **181**, 197.
Cohen, E. und *Bredée, H. L.*, Der negative Ausdehnungskoeffizient des Jodsilbers. **178**, 184.
— und *Cohen-de Meester, W. A. T.*, Die akute Zinnpest. **182**, 103.
— — und *Landsman, J.*, Die akute Zinnpest. **181**, 124.
— und *van Lieshout, A. K. W. A.*, Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. **177**, 331. **178**, 221.
Cohen-de Meester, W. A. T. siehe *Cohen, E.* **181**, 124. **182**, 103.

Daniel, V. siehe *Sitte, K.* **182**, 295.
Derksen, J. C. siehe *Katz, J. R.* **180**, 405.
Deželić, M. siehe *Stern, A.* **179**, 275. **180**, 131.
Dinglinger, A. und *Schröer, E.*, Die Kinetik der thermischen Oxalsäurezersetzung in Lösung. **179**, 401.
— — Nachtrag zur Untersuchung der thermischen Zersetzung der Oxalsäure in Lösung: Die Zersetzung der Oxalsäure in wässeriger Lösung bei 99·4° C. **181**, 375.
Dostal, H. und *Jorde, W.*, Über die thermische Polymerisation von Styrol. **179**, 23.
Drucker, C., Aktivitätsbestimmungen von Elektrolyten in der Ultrazentrifuge. **180**, 359.
— Die Druckkorrektur des Sedimentationsgleichgewichtes. **180**, 378.
Dunicz, B. L. siehe *Kemula, W.* **181**, 359.
Dürichen, W. siehe *Müller, F.* **182**, 233.

Ebeneder, F. siehe *Kailan, A.* **180**, 157. **182**, 397.
Eder, R. siehe *Klemenc, A.* **179**, 1.

Edse, R. siehe *Harteck, P.* **182**, 220.
Eirich, F. und *Simha, R.*, Über den Wirkungsquerschnitt nichtkugeliger Teilchen. **180**, 447.
Eisenlohr, F. und *Alexy, K.*, Eine neue Methode der quantitativen Emissions-Spektralanalyse. **179**, 241.
— und *Metzner, A.*, Über die cis-Zimtsäuren. **178**, 339.
— — Die Dipolmomente der Chalkone und β-Äthoxychalkone. **178**, 350.
Erbacher, O., Die elektrochemische Belegung von Metalloberflächen mit einer einatomaren Schicht edlerer Atome. **178**, 15.
— Einfluß der Vorbehandlung von Metalloberflächen auf die elektrochemische Abscheidung. **178**, 43.
— Bestimmung des Entladungsortes beim elektrochemischen Austausch ohne Lokalelementwirkung. Vergleich von Platinoberflächen verschiedener Herkunft hinsichtlich ihrer Aktivität für Wasserstoff und für die H_2O_2-Katalyse. **180**, 141.
— Primäre und sekundäre Adsorption von Metallionen an Metalloberflächen. **182**, 243.
— Unmittelbare Gleichgewichtsverschiebung infolge Metallionenadsorption an Platin. Über die Größe der aktiven Stellen von Edelmetallen. **182**, 256.
— und *Philipp, K.*, Gewinnung des künstlichen radioaktiven Phosphors in unwägbarer Menge aus dem stabilen Isotop. **179**, 263.
Erdey-Grúz, T., Zur Frage der *Grotthus*schen Leitfähigkeit der Schmelzelektrolyte. **178**, 138.
— und *Frankl, E.*, Über das elektrolytische Wachstum von Metallkristallen. **178**, 266.
— und *Kardos, R. F.*, Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle. **178**, 255.
— und *Szarvas, P.*, Über die Potentiale von Quecksilberelektroden in fremdionigen Lösungen. **177**, 277.
— und *Vázsonyi-Zilahy, A.*, Über die Elektrodenpotentiale verdünnter Amalgame. **177**, 292.
Eustatiu, C. und *Angelescu, E.* **177**, 263.

Fodor, G. v. siehe *Gerendás, M.* **181**, 315.
Frahm, H. siehe *Wolf, K. L.* **178**, 411.
Frankl, E. siehe *Erdey-Grúz, T.* **178**, 266.
Fredenhagen, H. und *Bonhoeffer, K. F.*, Untersuchungen über die *Cannizzaro*sche Reaktion in schwerem Wasser. **181**, 379.
— — Untersuchungen über Hexosenumlagerungen in schwerem Wasser. **181**, 392.
Frerichs, R., Das Mengenverhältnis C_{12}/C_{13} der Isotope im Diamanten. **181**, 355.
Fricke, R. und *Meyer, F. R.*, Über den Wärmeinhalt verschiedener Zerteilungsgrade des Goldes. **181**, 409.
Fromherz, H. und *Walls, H. J.*, Über die Lichtabsorption und Assoziation der Zinn (II)-Halogenide in wässeriger Lösung. **178**, 29.

Geib, K. H., Über die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen von Resorcin und Pyrogallol in schwerem Wasser. **180**, 211.
Gerendás, M. siehe *Kiss, Á. v.* **180**, 117.

Gerendás, M., *Varga, E.* und *Fodor, G. v.*, Über das Zusammenwirken mehrerer Chromophore in der Isochinolinreihe. **181**, 315.

Günther, G. und *Bonhoeffer, K. F.*, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. **180**, 185.

Halban, H. v. und *Seiler, M.*, Über die Stärke der starken Mineralsäuren. **181**, 70.

— — Bemerkung zu der Veröffentlichung von *O. Redlich*: „Zur Frage der Dissoziation der Salpetersäure." **182**, 48.

Harteck, P. und *Edse, R.*, Dampfdruckmessung vom Propan. **182**, 220, 396.

— und *Roeder, E.*, Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg*. **178**, 389. **181**, 195. (Siehe auch *Klemenc, A.* **179**, 393.)

— und *Stewart, K.*, Die Reaktion von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen mit Lösungen. **181**, 183.

Hauk, V. und *Neumann, W.*, Die Temperaturabhängigkeit der Spannung im Kautschuk bei konstanter Dehnung. **182**, 285.

Hellström, N., Die Kinetik der Sulfoniumverbindungen. **177**, 337.

Hermans, J. J., Elektrolytische Thermoketten. Bemerkung zu einer Arbeit von *Z. Szabó*. **182**, 49. (Siehe auch *Szabó, Z.* **182**, 54.)

Herre, E. siehe *Lange, J.* **181**, 329.

Hertel, E. siehe *Becker, G.* **177**, 213.

Hoffmann, R. siehe *Luther, R.* **177**, 17.

Holst, G., Beiträge zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionspotentiale. **178**, 282. **180**, 161.

— Zur Photochemie der reversiblen Redoxprozesse. **179**, 172. **182**, 321.

Hosemann, R., Quantitative Bestimmung der Orientierung der Kristallite in Faserstoffen. **179**, 356.

Hrynakowski, K., *Staszewski, H.* und *Szmyt, M.*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Zwei- und Dreistoffsystemen mit Mischkristallbildung. **177**, 95.

— — — Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten. **178**, 293.

— und *Szmyt, M.*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten. **177**, 306. **181**, 113.

— — Die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aromatischen Halogenverbindungen. **182**, 110, 405.

Hückel, W., Zur Theorie der sterischen Hinderung. **178**, 113. **181**, 239.

— Bemerkungen zu der Arbeit von *W. Brenschede*: „Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen". **180**, 139.

Hügel, R. siehe *Auwers, K. v.* **178**, 315.

Imre, L., Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern. **177**, 409.

Jagitsch, R., Untersuchung am System *MgO* Wasser. **181**, 215.

Jander, G. und *Ruppolt, W.*, Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. **179**, 43.

— und *Wickert, K.*, Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. **178**, 57.

Jänecke, E., Löslichkeit und Entmischungserscheinungen von Ammonphosphaten bei höheren Temperaturen. **177**, 7.

Jänecke, E., Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische. **182**, 177, 413.

Jenckel, E. und *Ueberreiter, K.*, Über Polystyrolgläser verschiedener Kettenlänge. **182**, 361.

Jensen, A. T., Über die Ausscheidung von Calciumfluorid aus übersättigten Lösungen. **180**, 93.

Jorde, W. siehe *Dostal, H.* **179**, 23.

Jost, W. und *Müffling, L. v.*, Untersuchungen über Flammengeschwindigkeiten. **181**, 208.

Jungers, J. C. und *Bonhoeffer, K. F.*, Über die Austauschgeschwindigkeit des Hydroxylwasserstoffs in wässerigen Lösungen. **177**, 460.

Kailan, A. und *Ebeneder, F.*, Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern und auf die Gleichgewichtskonstante. **180**, 157. **182**, 397.

Kalisch, H. siehe *Klemenc, A.* **182**, 91.

Kanamaru, K. siehe *Kubo, T.* **182**, 341.

— *Takada, T.* und *Maeda, K.*, Über den Einfluß des Trocknungsgrades einer Probe auf deren ζ-Potential. **182**, 278.

Kandler, L., *Knorr, C. A.* und *Schwitzer, C.*, Über die maßgebenden Vorgänge bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung an aktiven Palladium- und Platinelektroden. **180**, 281.

Karaoglanov, Z., Mitfällung von verschiedenen Ionen bei der Fällung von SO_4^{2-} als $BaSO_4$. **178**, 143.

Kardos, R. F. siehe *Erdey-Grúz, T.* **178**, 255.

Kaster, C. siehe *Becker, G.* **177**, 213.

Katz, J. R. siehe *Badenhuizen jr., N. P.* **182**, 73.

— siehe *Samec, M.* **180**, 436.

— und *Derksen, J. C.*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. **180**, 405.

— und *Weidinger, A.*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. **180**, 423.

Kauko, Y. und *Airola, A.*, Über den p_H-Wert der Bezugslösungen. **178**, 437.

— — Die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure. **179**, 307.

Kemula, W. und *Dunicz, B. L.*, Photochemische Umwandlungen einiger hydrierter Naphthalinderivate. Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens. **181**, 359.

Kern, W., Über heteropolare Molekülkolloide. **181**, 249, 283. (Siehe auch *Kilpi, S.* **181**, 473. **182**, 147.)

— Erwiderung auf die Bemerkungen von *S. Kilpi* zu der Arbeit über heteropolare Molekülkolloide. I. **182**, 145.

Kilpi, S., Die Dissoziationskonstanten und die Basentitration in Eisessig in Beziehung zum Wassergehalt des Lösungsmittels. **177**, 116.

— Die Bestimmung der Dissoziationskonstante von Ammoniak und Wasser aus der Pufferkapazität. **180**, 464.

— Einige Bemerkungen wegen der Abhandlung von *Werner Kern*: Über heteropolare Molekülkolloide. I. **181**, 473. (Siehe auch *Kern, W.* **182**, 145.)

Kilpi, S., Antwort zur Erwiderung von *Werner Kern* auf die Bemerkungen zu der Arbeit über heteropolare Molekülkolloide. I. **182**, 147.
— und *Meretoja, A.*, Die Dissoziationskonstante der Essigsäure in Wasser—Essigsäure-Gemischen. **177**, 442.
— — Die Elektrolytwirkung bei Essigsäure. **179**, 371. **180**, 264.
— und *Warsila, H.*, Die Dissoziationskonstante der Essigsäure und das Ionenprodukt des Lösungsmittels in Wasser—Äthylalkohol-Gemischen. **177**, 427.
Kiss, Á. v. und *Gerendás, M.*, Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen. **180**, 117.
Kittel, H., Verwendung der Emaniermethode zu Untersuchungen über die Veränderungen von Oxydgemischen während des Überganges in die chemische Verbindung. **178**, 81.
Klemenc, A., Bemerkung zu der Arbeit von *P. Harteck* und *E. Roeder* „Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg*". **179**, 393.
— und *Eder, R.*, Glimmlichtelektrolyse. **179**, 1.
— und *Kalisch, H.*, Glimmlichtelektrolyse. **182**, 91.
Knorr, C. A. siehe *Kandler, L.* **180**, 281.
Komagata, S. und *Nishikawa, M.*, Messungen der Oberflächenleitfähigkeit an Diaphragmen. **179**, 461.
Krauss, W. und *Saracini, M.*, Der Mechanismus der Reaktion von Stickoxyd mit Sauerstoff, Chlor und Brom. **178**, 245.
Kubo, T. und *Kanamaru, K.*, Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose. **182**, 341.

Landsman, J. siehe *Cohen, E.* **181**, 124.
Lange, E. und *Martin, W.*, Integrale Lösungswärme L_m von *NaCl* in D_2O—H_2O-Mischungen bei 25° C. **178**, 214.
— — Isotopenwirkungen der Lösungswärmen von 99 Salzen und des Nichtelektrolyten $Hg(CN)_2$ bei 25° C. **180**, 233.
— und *Nagel, K.*, Über die Bedeutung des Löslichkeitsproduktes sehr schwer löslicher Salze. **177**, 321.
— — Grundsätze zur Verwirklichung idealer Ketten und ihre Anwendung bei Normalelementen, galvanischen Elementen und Sammlern. **181**, 1.
— und *Sattler, H.*, Hydratbildungs- und Lösungswärmen von Kupfersulfatanhydrid in leichtem und schwerem Wasser. **179**, 427.
— und *Watzel, R.*, Energieverhältnisse in wässerigen Edelgaslösungen. **182**, 1.
Lange, J., Zur physikalischen Charakterisierung gelöster Ionen. **177**, 193.
— und *Herre, E.*, *van der Waals*sche Kräfte in Elektrolyten. **181**, 329.
Langenbeck, W. und *Triem, G.*, Zur Theorie der Erhaltung und Entstehung optischer Aktivität in der Natur. **177**, 401.
Laue, G. siehe *Masing, G.* **178**, 1.
Lengyel, B. v. und *Sammt, A.*, Über elektromotorische Kräfte zwischen Glas und Salzen im Schmelzfluß. **181**, 55.
Lieber, C., Über die stufenweise Entwässerung von Erdalkalihalogeniden, geprüft nach der Emaniermethode. **182**, 153.
Lieshout, A. K. W. A. van siehe *Cohen, E.* **177**, 331. **178**, 221.
Lohmar, W. siehe *Peters, K.* **180**, 51, 58.

Löw-Beer, P siehe *Bergmann, P.* **181**, 301.
Luckert, H.-J. siehe *Schramm, J.* **179**, 73.
Luschinsky, W. v., Über Verbrennungswärmen von Mono- und Polystyrol. **182**, 384.
Luther, R. und *Hoffmann, R.*, Das Verhalten von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im Dunkeln und im Licht. **177**, 17.

Maeda, K. siehe *Kanamaru, K.* **182**, 278.
Majer, V., Über den Ladungsaustausch zwischen den Thallo- und Thalliionen. **179**, 51.
Mark, H. siehe *Broda, E.* **180**, 392.
Martin, W. siehe *Lange, E.* **178**, 214. **180**, 233.
Masing, G. und *Laue, G.*, Die langdauernde zeitliche Änderung der kathodischen Überspannung an Platin. **178**, 1.
Meretoja, A. siehe *Kilpi, S.* **177**, 442. **179**, 371. **180**, 264.
Metzner, A. siehe *Eisenlohr, F.* **178**, 339, 350.
Meyer, F. R. siehe *Fricke, R.* **181**, 409.
Moesveld, A. L. Th., Über prinzipiell fehlerhafte Verfahren zur Feststellung der Nichtexistenz von Polymorphie. **178**, 455.
Molvig, H. siehe *Stern, A.* **177**, 40, 365. **178**, 161.
Moritz, H. siehe *Sieverts, A.* **180**, 249.
Müffling, L. v. siehe *Jost, W.* **181**, 208.
Müller, E., Zur Passivität des Chroms. **181**, 89. (Siehe auch *Müller, W. J.* **181**, 469.)
Müller, F. und *Dürichen, W.*, Das Potential Cd/Cd^{2+} in sehr verdünnten Lösungen. **182**, 233.
Müller, W. J., Über die Aktivierung von passivem Chrom. (Bemerkung zu der Abhandlung zur Passivität des Chroms VI von *Erich Müller*). **181**, 469.

Nachod, F. C., Keto-Enoltautomerien in leichten und schweren Lösungsmitteln. **182**, 193.
Nagel, K. siehe *Lange, E.* **177**, 321. **181**, 1.
Náray-Szabó, St. v., Adsorption und Überspannung. **178**, 355.
— Beiträge zum Mechanismus der Wasserstoffüberspannung. **181**, 367.
Neiger, R. und *Neuschul, P.*, Über photochemische Reaktionen der Eisengluconate. **177**, 355.
Neumann, W. siehe *Hauk, V.* **182**, 285.
Neuschul, P. siehe *Neiger, R.* **177**, 355.
Nishikawa, M. siehe *Komagata, S.* **179**, 461.

Olin, B. siehe *Smith, L.* **177**, 131.
Overbeek, J. Th. G. siehe *Rutgers, A. J.* **177**, 29.

Peters, K., Quantitative Trennung von Neon und Helium. **180**, 44.
— Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption. **180**, 79.
— und *Lohmar*, Über die quantitative Trennung der Wasserstoffisotopen durch fraktionierte Desorption. **180**, 51.
— — Zusammenhänge zwischen Sorption von Gasen und ihrem Molekülbau. **180**, 58.

Philipp, K. siehe *Erbacher, O.* **179**, 263.
Pilch, K. siehe *Suess, H.* **179**, 361.
Popper, E. siehe *Spacu, G.* **180**, 154. **182**, 389.
Pruckner, F. siehe *Stern, A.* **178**, 420. **180**, 321. **182**, 117.
— und *Stern, A.*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. **177**, 387.
— — Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe. **180**, 25.

Rădulescu, D. und *Ţilenschi, S.*, Über eine diskontinuierliche, stufenartige Änderung des Dampfdrucks von kapillar adsorbierten Stoffen und über eine neue Methode der Messung des Molekulardurchmessers. **179**, 210.
Redlich, O., Zur Frage der Dissoziation der Salpetersäure. **182**, 42. (Siehe auch *Halban, H. v.* und *Seiler, M.* **182**, 48.)
Reiss, K. H., Über Spannungsdissoziationseffekt und flüssige Isolierstoffe. **178**, 37.
Reitz, O., Der hydrolytische Zerfall von Monochloracetat in leichtem und schwerem Wasser. **177**, 85.
— Zur allgemeinen Säuren- und Basenkatalyse in leichtem und schwerem Wasser. Die durch Wasserstoffionen katalysierte Bromierung des Acetons. **179**, 119.
— siehe *Bonhoeffer, K. F.* **179**, 135.
Riehl, N., Die Gesetze der Ausscheidung kleinster Fremdsubstanzmengen mit auskristallisierenden Niederschlägen. **177**, 224.
Roeder, E. siehe *Harteck, P.* **178**, 389. **181**, 195.
Roth, W. A. siehe *Bertram, A.* **178**, 227.
— und *Becker, G.*, Bernsteinsäure als sekundäre Eichsubstanz für Verbrennungsbomben. **179**, 450.
— und *Bertram, A.*, Kritische Neuberechnung einiger Wärmetönungen. **179**, 445.
Rudorfer, H. siehe *Suess, H.* **179**, 361.
Ruppolt, W. siehe *Jander, G.* **179**, 43.
Rutgers, A. J. und *Overbeek, J. Th. G.*, Elektrophoresegeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit bei hydrophoben Kolloiden. **177**, 29.

Sachsse, H., Über die Temperaturabhängigkeit der Flammengeschwindigkeit und das Temperaturgefälle in der Flammenfront. **180**, 305.
Sagortschew, B., Die stufenweise Zersetzung des sauren Bariumoxalats — $BaH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$. (Gemessen nach der Emaniermethode.) **177**, 235.
— Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. **182**, 31.
Sakurada, I. und *Taniguchi, M.*, Über die Diffusion von heterodispersen Stoffen. **179**, 227.
Samec, M. und *Katz, J. R.*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. **180**, 436.
Sammt, A. siehe *Lengyel, B. v.* **181**, 55.
Saracini, M. siehe *Krauss, W.* **178**, 245.
Sattler, H. siehe *Lange, E.* **179**, 427.
Schjånberg, E., Die Verbrennungswärmen und die Refraktionsdaten einiger Pentensäureester. **178**, 274.
— Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung einiger Pentensäureester. **179**, 32.
— Die Hydrierungswärmen einiger ungesättigter Ester. **179**, 39.

Schjänberg, E., Die Verbrennungswärmen, die Refraktionsdaten und die alkalische Verseifung der Äthylester der β-Vinylacrylsäure und der drei Pentinsäuren. **181**, 430.
Schramm, J. und *Luckert, H.-J.*, Der eutektische und peritektische Erstarrungsvorgang mit dem Freiheitsgrade 1 in Dreistofflegierungen. **179**, 73.
Schröder, E. siehe *Veith, H.* **179**, 16.
Schröer, E. siehe *Dinglinger, A.* **179**, 401. **181**, 375.
Schulz, G. V., Über den osmotischen Druck von Methylcellulosen. **177**, 453.
— Über die Löslichkeit und Fällbarkeit hochmolekularer Stoffe. **179**, 321.
— Über die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes und den Molekularzustand in hochmolekularen Lösungen. **180**, 1.
— Die Bildung polymerer Stoffe durch Kondensationsgleichgewichte. **182**, 127.
Schumacher, H.-J. siehe *Brenschede, W.* **177**, 245.
Schwab, G.-M., Neuere Versuche mit atomarem Chlor. **178**, 123.
Schwitzer, C. siehe *Kandler, L.* **180**, 281.
Seiler, M. siehe *Halban, H. v.* **181**, 70. **182**, 48.
Seydel, G. siehe *Volmer, M.* **179**, 153.
Siebert, W., Adsorptionsuntersuchungen mit *Ra*-Emanation. **180**, 169.
Sieverts, A. und *Moritz, H.*, Mangan und Wasserstoff. **180**, 249.
Simha, R. siehe *Eirich, F.* **180**, 447.
Sitte, K. und *Daniel, V.*, Über die Diffusion von Elektrolytlösungen. **182**, 295.
Skrabal, A. und *Skrabal, R.*, Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Enoläther. **181**, 449.
Smith, L., unter Mitwirkung von *Olin, B.*, Über die Spezifität der Salzwirkung bei einigen Ionenreaktionen. **177**, 131.
Spacu, G. und *Popper, E.*, Über die Konstitution von Kaliumcyanid und Kaliumselenocyanid. Refraktometrische Untersuchung. **180**, 154.
— — Über die Konstitution des Kaliumrhodanids. Refraktometrische Untersuchung. **182**, 389.
Specht, P. siehe *Vorländer, D.* **178**, 93.
Spiegel, G. siehe *Ulich, H.* **177**, 103.
— und *Ulich, H.*, Lithiumamalgam-Elektroden in nichtwässerigen Lösungsmitteln. **178**, 187.
Springer, A. siehe *Suess, H.* **181**, 81.
Staszewsky, H. siehe *Hrynakowski, K.* **177**, 95. **178**, 293.
Stauff, J. siehe *Thiessen, P. A.* **177**, 398.
Stern, A., Zur Fluorescenz der Chlorine. **182**, 186.
— siehe *Pruckner, F.* **177**, 387. **180**, 25.
— und *Deželić, M.*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. **179**, 275. **180**, 131.
— und *Molvig, H.*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. **177**, 365. **178**, 161.
— und *Pruckner, F.*, Zur Lichtabsorption der Imido-porphyrine. **178**, 420.
— — Lichtabsorption und Konstitution einiger Derivate der Chlorophylle. **180**, 321.
— — Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe. **182**, 117.
Stern und *Wenderlein*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VII. **177**, 165.
— *Wenderlein, H.* und *Molvig, H.*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VI. **177**, 40.
Stewart, K. siehe *Harteck, P.* **181**, 183.

Suess, H., Pilch, K. und *Rudorfer, H.*, Über die Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol in Lösung. **179**, 361.
— und *Springer, A.*, Über die Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol in Lösung. **181**, 81.
Szabó, Z., Über die elektromotorische Kraft von nicht-isothermen Salzsäure-Galvanoketten. **181**, 169. (Siehe auch *Hermans, J. J.* **182**, 49.)
— Über elektrolytische Thermoketten. Erwiderung auf eine Bemerkung von *J. J. Hermans.* **182**, 54.
Szarvas, P. siehe *Erdey-Grúz, T.* **177**, 277.
Szmyt, M. siehe *Hrynakowski, K.* **177**, 95, 306. **178**, 293. **181**, 113. **182**, 110, 405.

Takada, T. siehe *Kanamaru, K.* **182**, 278.
Taniguchi, M. siehe *Sakurada, I.* **179**, 227.
Thiel, A., Zur Frage nach einer „anschaulichen" Deutung der Osmose und des osmotischen Druckes. **178**, 374.
— Zur Theorie des osmotischen Druckes. **180**, 314.
Thiessen, P. A. und *Stauff, J.*, Nachtrag zu der Arbeit: „Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren". **177**, 398.
Tilenschi, S. siehe *Rădulescu, D.* **179**, 210.
Tollert, H., Untersuchungen über die Zähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen. **180**, 383.
Triem, G. siehe *Langenbeck, W.* **177**, 401.

Ueberreiter, K. siehe *Jenckel, E.* **182**, 361.
Ulich, H. siehe *Spiegel, G.* **178**, 187.
— und *Biastoch, K.*, Sulfat- und Wasserstoffelektroden in wasserfreiem Hydrazin. **178**, 306.
— und *Spiegel, G.*, Untersuchungen über Amalgamkonzentrationsketten und Elektroden zweiter Art in nichtwässerigen Lösungsmitteln. **177**, 103.
Ulmann, M., Über den Lösungszustand von Seifen. **182**, 18.

Varga, E. siehe *Gerendás, M.* **181**, 315.
Varsila, H., Zur Dissoziation der Benzoesäure in Äthylalkohol. **181**, 221.
Vázsonyi-Zilahy, A. siehe *Erdey-Grúz, T.* **177**, 292.
Veith, H. und *Schröder, E.*, Schmelzdiagramme einiger binärer Systeme aus kondensierten Gasen. **179**, 16.
Volmer, M. siehe *Boas-Traube, S.* **178**, 323.
— und *Seydel, G.*, Über die Entwässerungsgeschwindigkeit des Manganooxalat-Dihydrats. **179**, 153.
Vorländer, D. und *Specht, P.*, Mechanische Doppelbrechung der Öle im Zusammenhang mit molekularer Struktur und Assoziation. **178**, 93.

Wagner, C., Nachtrag zu meiner Arbeit: „Über die Kinetik der Reaktion $H_2(\text{Gas}) \rightleftarrows 2H$ (gelöst in *Pd*)". **181**, 244.
Wallén, K.-A. siehe *Bodforss, S.* **181**, 229.
Walls, H. J. siehe *Fromherz, H.* **178**, 29.

Walters, W. D., Polymerisation und Kondensation von Formaldehyd in schwerem Wasser. **182**, 275.
— siehe *Bonhoeffer, K. F.* **181**, 441.
— und *Bonhoeffer, K. F.*, Über die Geschwindigkeit des Wasserstoffatom-Austausches von Aceton in verdünnter wässeriger Natronlauge. **182**, 265.
Warsila, H. siehe *Kilpi, S.* **177**, 427.
Watzel, R. siehe *Lange, E.* **182**, 1.
Weber, U. v., Racemisierungsversuche an schwer racemisierbaren Stoffen im Gaszustand. **179**, 295.
Weidinger, A. siehe *Katz, J. R.* **180**, 423.
Wenderlein, H. siehe *Stern, A.* **177**, 40, 165.
Wickert, K., Allgemeine Betrachtungen über Lösungsmittel, Säuren, Basen und Salze. **178**, 361.
— siehe *Jander, G.* **178**, 57.
Wirtz, K. und *Bonhoeffer, K. F.*, Über die Loslösung von Protonen aus molekularem Wasserstoff mit Hilfe von Hydroxylionen. **177**, 1.
Wohl, K., Über die Theorie des osmotischen Drucks und die *Ulmann*sche Methode zu seiner Messung. Vorversuche nach dieser Methode bei höherer Temperatur. **179**, 195.
Wolf, K. L. und *Frahm, H.*, Über ein Calorimeter zur Ausführung von Messungen an Flüssigkeiten großen Dampfdrucks. **178**, 411.

Zocher, H. siehe *Bergmann, P.* **181**, 301.

Buchbesprechungen.

Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie. IV, 3, II B, 3 und IV, 3, III, 2. Ref. *Hein.* **177**, 243.
Actualités scientifiques et industrielles. Nr. 338: *Kourtschatov, J.-V.*, Le Champ Moléculaire dans les Diélectrics; Nr. 365: *Allard, G.*, Polarisation diélectrique; Nr. 399 und 400: *Freymann, R.*, Les Ondes Hertziennes et la Structure Moléculaire. Ref. *Ebert.* **181**, 166, 167.
Åkerlöff, G. siehe Jahrestabellen. **182**, 151.
Apel, G. siehe *Grützner, A.* **178**, 338. **180**, 319.

Bailleul, G., Herbert, W. und *Reisemann, E.*, Aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie. Ref. *Magnus.* **182**, 64.
Bauer, O, Kröhnke, O. und *Masing, G.*, Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Bd. 1 und 2. Ref. *Wagner.* **177**, 161. **182**, 393.
Beck, G. siehe Forschungsheft 377. **177**, 244.
Bergmann, L., Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Ref. *Pollähn.* **181**, 246.
Berl, E., Chemische Ingenieurtechnik. Bd. 2. Ref. *Eucken.* **177**, 317.
Bersin, Th., Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. Ref. *Bonhoeffer.* **181**, 476.
Bertho, A. und *Graßmann, W.*, Biochemisches Praktikum. Ref. *Bredereck.* **178**, 78.
Betz, H. siehe *Güntherschulze, A.* **179**, 239.
Biancani, E. und *H.* siehe *Dognon, A.* **179**, 397.

Bichowsky, F. R. und *Rossini, F. D.*, The Thermochemistry of the Chemical Substances. Ref. *Wohl.* **178**, 157.
Biltz, H., Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. Ref. *Böttger.* **178**, 410.
— Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. Bearbeitet von *W. Klemm* und *W. Fischer.* Ref. *Schwarz.* **182**, 65.
— und *Biltz, W.*, Ausführung quantitativer Analysen. Ref. *Berg.* **182**, 226.
Blüh, O., Einführung in die Physik. Ref. *Czerny.* **179**, 318.
Boer, J. H. de, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. Übersetzt von *K. Siebertz.* Ref. *Suhrmann.* **181**, 477.
Bomke, H, Vakuumspektroskopie. Ref. *Harteck.* **181**, 478.
Bonhoeffer, K. F. siehe *Jost, W.* **181**, 245.
Bošnjaković, Fr., Technische Thermodynamik. II. Teil (Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen). Herausgegeben von *H. Pfützner* unter Mitwirkung von *A. Nägel* und *W. Pauer.* Ref. *Damköhler.* **182**, 62.
Böttger, W., Neuere maßanalytische Methoden (Die chemische Analyse. Bd. XXXIII). Bearbeitet von *Brennecke, Fajans, Furman, Lang, Stamm.* Ref. *Menzel.* **179**, 151.
— Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse (Die chemische Analyse. Bd. XXXVII). Bearbeitet von *Prodinger.* Ref. *Berg.* **181**, 246.
Bräuer, A. und *Reitstötter, J.*, Elektrische Öfen. (Fortschritte des chem. Apparatewesens. Band I.) Ref. *Eitel.* **177**, 82.
Brennecke, E. siehe *Böttger, W.* **179**, 151.
Briegleb, G., Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Ref. *Wolf.* **182**, 64.
„British chemicals and their manufactures 1937." **178**, 472.
Brunck, O., Quantitative Analyse. Ref. *Hein.* **182**, 61.
Burkhardt, A., Technologie der Zinklegierungen. Ref. *Schmid.* **182**, 61.

Carlsohn, H. siehe *Meyer, J.* **182**, 394.
Carrié, C., Die Porphyrine, ihr Nachweis, ihre Physiologie und Klinik. Ref. *Kämmerer.* **178**, 472.
Chemiker-Taschenbuch. Ref. *Harteck.* **179**, 150.
Chikashige, M., Oriental Alchemy. Ref. *Winderlich.* **179**, 314.
Curie, Madame *P.*, Radioactivité. Ref. *Hahn.* **181**, 165.

Darmois, E. siehe Jahrestabellen. **178**, 408.
Davy, Über die Sicherheitslampe. (*Ostwalds* Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 242.) Ref. *Jost.* **180**, 92.
Debye, P., Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen. Ref. *Wolf.* **181**, 326.
— siehe Jahrestabellen. **182**, 150.
Dhéré, Ch., La Fluorescence en Biochimie. (Les Problèmes Biologiques. Bd. XXI.) Ref. *Stern.* **181**, 324.
Dingler, H., Die Methode der Physik. Ref. *Madelung.* **182**, 67.
Dognon, A. und *Biancani, E.* und *H.*, Ultra-sons et biologie. Ref. *Bergmann.* **179**, 397.
Donnan, F. G. und *Haas, A.*, A Commentary on the Scientific Writings of *J. W. Gibbs.* Bd. I und II. Ref. *Wagner.* **182**, 57.

Données Numériques siehe Jahrestabellen.

Durrer, R., Erzeugung von Eisen und Stahl. (Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von *B. Rassow*. Bd. XXXIX.) Ref. *Oelsen*. **179**, 235.

Ebert, H. siehe *Steiner, K.* **181**, 247.

Eggert, J., Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. Gemeinsam bearbeitet mit *L. Hock*. Ref. *Bennewitz*. **181**, 79.

Egloff, G., The Reactions of Pure Hydrocarbons. (American Chemical Society Monograph Series.) Ref. *Küchler*. **182**, 433.

Einecke, E., Das Gallium. Ref. *Schwarz*. **179**, 398.

Ellinger, Fr., Absorptionsspektroskopie im Ultraviolett. **181**, 167.

Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren. Kunststoffe, Kautschuk, Anstrichmittel, Cellulosederivate. Ref. *Scheiber*. **179**, 399.

Erichsen, Ch. siehe Forschungsheft 377. **177**, 244.

Espe, W. und *Knoll, N.*, Werkstoffkunde der Hochvakuum-Technik. Ref. *v. Wartenberg*. **177**, 242.

Eucken, A. und *Jakob, M.*, Der Chemie-Ingenieur. Bd. III/1. Ref. *Förster*. **181**, 161.

Eucken, A. und *Wolf, K. L.*, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik. Bd. 9, III/IV. Bearbeitet von *Hanle, Scheibe, Frömel*. Ref. *Joos*. **177**, 83.

— — Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik. Bd. 9, V: *Philipp, K.*, Kernspektren. Ref. *Kopfermann*. **179**, 469.

— — Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik. Bd. 1, II: *Kramers, H. A.*, Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung. Ref. *Heisenberg*. **181**, 475.

Fajans, K. siehe *Böttger, W.* **179**, 151.

Faraday Society, Disperse Systems in Gases; Dust, Smoke and Fog. Ref. *Thießen*. **179**, 314.

Farrington Daniels, Chemical Kinetics. Ref. *Bodenstein*. **182**, 432.

Fechner, G. Th. siehe *Ohm, G. S.* **182**, 432.

Fischer, J., Einführung in die klassische Elektrodynamik. Ref. *Becker*. **179**, 238.

Fischer, W. siehe *Biltz, H.* **182**, 65.

Flügge, S. und *Krebs, A.*, Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik. (Wissenschaftliche Forschungsberichte. Bd. XXXVIII). Ref. *Förster*. **177**, 469.

Foëx, G. siehe Jahrestabellen. **182**, 150.

Forschungsheft 377. Beilage zu „Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens". Ausgabe B, Bd. 7. Bearbeitet von *Beck, Erichsen*. Ref. *Bonhoeffer*. **177**, 244.

Frankenburger, W., Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen. Ref. *Bonhoeffer*. **179**, 65.

Fricke, R. und *Hüttig, G. F.*, unter Mitwirkung von *H. Zocher* und *Hj. Saechtlin*: Hydroxyde und Oxydhydrate. (Handbuch der allgemeinen Chemie. Bd. IX.) Ref. *Thießen*. **181**, 325.

Fröhlich, H., Elektronentheorie der Metalle (Struktur und Eigenschaften der Materie. Bd. XVIII.) Ref. *Kronig*. **178**, 470.

Frömel, W. siehe *Eucken, A.* **177**, 83.

Furman, N. H. siehe *Böttger, W.* **179**, 151.

Fürth, Einführung in die theoretische Physik. Ref. *Hanle*. **177**, 470.

Gerlach, W. und *Riedel, E.*, Die chemische Emissionsspektralanalyse. III. Teil. Ref. *Schuhknecht.* **177**, 471.
Glasstone, S., Recent advances in physical chemistry. Ref. *Bonhoeffer.* **179**, 469.
— and *Hickling, A.*, Electrolytic Oxidation and Reduction: Inorganic and organic. Ref. *Baars.* **179**, 151.
Glocker, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde. Ref. *Sauter.* **178**, 471.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Nr. 55; Stickstoff; Aluminium A, Lief. 1—3. Ref. *v. Wartenberg.* **178**, 76, 337, 471.
— Nr. 23. Ammonium; Nr. 35. Aluminium A, Lief. 4; Nr. 36. Gallium; Nr. 37. Indium; Nr. 59. Eisen A, Lief. 8; Nr. 59. Eisen Teil D. Ref. *v. Wartenberg.* **179**, 68, 69.
— Nr. 35. Aluminium A, Lief. 5. Ref. *v. Wartenberg.* **180**, 319.
— Nr. 22. Kalium, Lief. 1 bis 3; Nr. 27. Magnesium A, Lief. 1 und 2. Ref. *v. Wartenberg.* **181**, 248.
— Nr. 22. Kalium, Lief. 4; Nr. 24. Rubidium; Nr. 27. Magnesium, Teil B, Lief. 1; Nr. 59. Eisen, Teil C; Nr. 59. Eisen, Teil D, Erg.-Bd. 1. Anhang zu Systemnummer 63 bis 68. Legierungen der Platinmetalle. Patentsammlung von *A. Grützner* und *C. Götze.* Ref. *v. Wartenberg.* **182**, 229, 230.
— Siehe auch *Grützner, A.* und *Apel, G.* **178**, 338. **180**, 319.
Grassmann, P. siehe *Steiner, K.* **181**, 247.
Graßmann, W. siehe *Bertho, A.* **178**, 78.
Griffith, R. H., The Mechanism of Contact Catalysis. Ref. *Schwab.* **179**, 149.
Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik. Bd. I und II/2. Bearbeitet von *R. Tomaschek.* Ref. *Czerny.* **177**, 160. **182**, 319.
Grinberg, B. siehe Jahrestabellen. **178**, 408.
Grosse, A. v. siehe *Krause, E.* **182**, 58.
Grützner, A. und *Apel, G.*, Aluminium-Legierungen. (Anhang zu *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, Aluminium Teil A.) Ref. *v. Wartenberg.* **178**, 338.
— — Magnesiumlegierungen. (Anhang zu *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, Magnesium Teil A.) Ref. *v. Wartenberg.* **180**, 319.
Güntherschulze, A. und *Betz, H.*, Elektrolytkondensatoren, ihre Entwicklung, wissenschaftliche Grundlage, Herstellung, Messung und Verwendung. Ref. *Herrmann.* **179**, 239.
Gurney, R. W., Ions in solution. Ref. *Volmer.* **179**, 400.

Haas, A., Atomtheorie. Ref. *Förster.* **177**, 244.
— Elementare Physik. Ref. *Czerny.* **179**, 239.
— siehe *Donnan, F. G.* **182**, 57.
Haitinger, M., Die Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie. Ref. *Böttger.* **182**, 395.
— Fluorescenzmikroskopie. Ref. *Ries.* **182**, 430.
Hall, C. C. siehe *Hilditch, T. R.* **182**, 66.
Halla, F. und *Mark, H.*, Leitfaden für die röntgenographische Untersuchung von Kristallen. Ref. *Dehlinger.* **179**, 319.
Hanle, W. siehe *Eucken, A.* **177**, 83.
Hansen, M., Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Ref. *Tammann.* **177**, 242.
Harnes, H. S. siehe Jahrestabellen. **182**, 151.

Hartmann, R. siehe *Planck, M.* **177**, 161.
Hedvall, J. A., Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Ref. *Wagner.* **182**, 55.
Heisenberg siehe Neuere Fortschritte. **179**, 240.
Hellmann, H., Einführung in die Quantenchemie. Ref. *Förster.* **182**, 228.
Herbert, W. siehe *Bailleul, G.* **182**, 64.
Hermann, G., May, E., Vogel, Th., Die Bedeutung der modernen Physik für die Theorie der Erkenntnis. Ref. *Förster.* **181**, 326.
Herzberg, G., Atomspektren und Atomstruktur. Ref. *Hanle.* **177**, 470.
Hess, K. W. siehe *Uyterhoeven, W.* **182**, 152.
Hickling, A. siehe *Glasstone, S.* **179**, 151.
Hildebrand, J. H., Solubility of Non-Elektrolytes. Americal Chemical Society Monograph Nr. 17. Ref. *Fromherz.* **177**, 162.
Hilditch, T. R. und *Hall, C. C.*, Catalytic Processes in Applied Chemistry. (Monographien über angewandte Chemie, Bd. 2.) Herausgegeben von *E. H. Tripp.* Ref. *Schwab.* **182**, 66.
Hock, L. siehe *Eggert, J.* **181**, 79.
Hohn, H., Chemische Analysen mit dem Polarographen. Ref. *Böttger.* **180**, 318.
Holluta, J., Die Chemie und chemische Technologie des Wassers. Ref. *Sierp.* **181**, 406.
Hopf, L., Materie und Strahlung. (Verständliche Wissenschaft, Bd. XXX.) Ref. *Förster.* **179**, 150.
Hougen, O. A. and *Watson, K. M.*, Industrial chemical calculations. Ref. *Damköhler.* **179**, 236.
Hückel, W., Lehrbuch der Chemie, 1. Teil. Ref. *Stock.* **177**, 158.
— Lehrbuch der Chemie, 2. Teil. Ref. *Helferich.* **179**, 235.
Hüttig, G. F. siehe *Fricke, R.* **181**, 325.

Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Ref. *Mark.* **177**, 466.

Jahrbuch des Deutschen Chemiewerkers 1938. Ref. *Reitz.* **182**, 70.
Jahrestabellen chemischer, physikalischer, biologischer und technologischer Konstanten und Zahlenwerte (Tables Annuelles). Ref. *Bodenstein.* **178**, 407. Bd. 11, I. Ref. *Roth.* **182**, 149. Sonderbesprechungen einzelner Tafeln: *Darmois,* Pouvoir Rotatoire. Ref. *Kuhn.* **178**, 408. *Joliot-Curie, Grinberg, Walen,* Radioactivité. Ref. *Meitner.* **178**, 408. *M. Magat,* Effet Raman. Ref. *Kohlrausch.* **178**, 409. Nr. 2. *P. Debye* und *H. Sack,* Constantes diélectriques; moments électriques. Ref. *Wolf.* **182**, 150. Nr. 8. *G. Foëx,* Paramagnetismus, Diamagnetismus. — *L. Néel,* Ferromagnetismus, Hall-Effekt. Ref. *Klemm.* **182**, 150. Nr. 7. *F. Wolfers,* Effet Volta. Thermoélectricité. — *R. Lucas,* Piézoélectricité. — *J. Mendousse* und *F. Wolfers,* Conductibilité électrique métallique. Supraconductibilité. — Nr. 9. *H. S. Harnes,* Electromotive forces. — *G. Åkerlöff,* Oxidation—Reduction Potentials. Ref. *Lange.* **182**, 151. Nr. 10. *W. A. Roth,* Thermochimie. Ref. *v. Wartenberg.* **182**, 151.
Jakob, M. siehe *Eucken, A.* **181**, 161.
Jebsen-Marwedel, H., Glastechnische Fabrikationsfehler. Ref. *Eitel.* **179**, 67.
Joliot-Curie, I. siehe Jahrestabellen. **178**, 408.

Jordan, P., Anschauliche Quantentheorie. Ref. *Hückel.* **178**, 468.
Jörgensen, H., Die Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration (p_H) und deren Bedeutung für Technik und Landwirtschaft. Ref. *Böttger.* **177**, 467.
Jost, W., Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. (Die chemische Reaktion, Bd. II.) Herausgegeben von *K. F. Bonhoeffer* und *H. Mark.* Ref. *Reinhold.* **181**, 245.

Kallmann, H., Einführung in die Kernphysik. Ref. *Meitner.* **182**, 63.
Kausch, O., Das Wasserstoffsuperoxyd. Ref. *Geib.* **182**, 434.
Klemenc, A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Ref. *Geib.* **182**, 431.
Klemm, W., Magnetochemie. (Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen. Bd. I.) Ref. *Hund* **178**, 337.
— siehe *Biltz, H.* **182**, 65.
Knoll, N. siehe *Espe, W.* **177**, 242.
Kolthoff, J. M. und *Sandell, E. B.*, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Ref. *Schröer.* **177**, 468.
Kortüm, G., Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge, H. 26.) Ref. *Ebert.* **179**, 317.
Kramer †, G., Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. Ref. *Schuhknecht.* **182**, 55.
Kramers, H. A. siehe *Eucken, A.* und *Wolf, K. L.* **181**, 475.
Kränzlein, G. und *Lepsius, R.*, Kunststoff-Wegweiser. Ref. *Geib.* **181**, 324.
Krause †, E. und *Grosse, A. v.*, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Ref. *Ziegler.* **182**, 58.
Krebs, A. siehe *Flügge, S.* **177**, 469.
Kröhnke, O. siehe *Bauer, O.* **177**, 161. **182**, 393.
Kuhn, A., Kolloidchemisches Taschenbuch. Ref. *Schmied.* **177**, 399.

Laar, D. J. J. van, Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, mit Anwendungen auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme. Ref. *Kremann.* **178**, 239.
Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 3. Ergänzungsband. Herausgegeben von *Roth, W. A.* und *Scheel, K.* Ref. *Eucken.* **179**, 467.
Lang, R. siehe *Böttger, W.* **179**, 151.
Laue, M. v., Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen. Ref. *Kirchner.* **177**, 399.
Lepsius, R, siehe *Kränzlein, G.* **181**, 324.
Löwe, F., Atlas der Analysenlinien der wichtigsten Elemente. Ref. *Schuhknecht.* **179**, 150.
Lucas, R. siehe Jahrestabellen. **182**, 151.

Mac Dougall, F. H., Physical Chemistry. Ref. *Lange.* **178**, 242.
Magat, M. siehe Jahrestabellen. **178**, 409.
Manchot, W., Anorganisch-chemisches Praktikum. Ref. *Hein.* **182**, 62.
Mark, H. siehe *Halla, F.* **179**, 319.
— siehe *Jost, W.* **180**, 245.
— siehe Neuere Fortschritte. **179**, 240.

Masing, G. siehe *Bauer, O.* **177**, 161. **182**, 393.
— siehe *Sachs, G.* **181**, 325.
— siehe *Vogel, R.* **181**, 163.
May, E. siehe *Hermann, G.* **181**, 326.
Meissner, W., Elektronenleitung. Galvanomagnetische, thermoelektrische und verwandte Effekte. (Handbuch der Experimentalphysik XI/2.) Ref. *Jost.* **177**, 158.
Mendousse, J. siehe Jahrestabellen. **182**, 151.
Menger siehe Neuere Fortschritte. **179**, 240.
Meyer, J., Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. (Chemie und Technik der Gegenwart. Bd. IV.) Herausgegeben von *H. Carlsohn.* Ref. *Bredereck.* **182**, 394.
Mikrochemie: Festschrift zum 80. Geburtstag von Hofrat Prof. Dr. *Hans Molisch.* Ref. *Böttger.* **180**, 246.
Mittasch, A., Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen. Ref. *Bodenstein.* **177**, 241.
— Katalyse und Determinismus. Ref. *Driesch.* **182**, 227.
Müller, E., Chemie und Patentrecht. Ref. *Rudolph.* **182**, 396.
Müller, R., Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe. Ref. *Meßner.* **180**, 317.

Nägel, A. siehe *Bošnjaković, Fr.* **182**, 62.
Néel, L. siehe Jahrestabellen. **182**, 150.
Neuere Fortschritte in den exakten Wissenschaften. Fünf Wiener Vorträge. Dritter Zyklus. *Späth, Thirring, Mark, Heisenberg, Menger.* Ref. *Wickert.* **179**, 240.
Niezoldi, O., Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. Ref. *Maaßen.* **178**, 77.
Niggli, P., Das Magma und seine Produkte. I. Teil. Ref. *Eitel.* **181**, 162.
Nikitin, W., Die *Federow*-Methode. Ref. *Kordes.* **179**, 318.
Nord, F. F. und *Weidenhagen, R.*, Ergebnisse der Enzymforschung. Band VI. Ref. *Lohmann.* **180**, 475.
— — Ergebnisse der Enzymforschung. Band VII. Ref. *Lohmann.* **182**, 149.
Nyrop, J. E., The catalytic action of surfaces. Ref. *Schwab.* **179**, 396.

Ohm, G. S. und *Fechner, G. Th.*, Drei Abhandlungen über das Grundgesetz des elektrischen Stromes. (*Ostwalds* Klassiker der exakten Wissenschaften. Band 244.) Herausgegeben von *C. Piel.* Ref. *Czerny.* **182**, 432.
Oppenheimer, C., Einführung in die allgemeine Biochemie. Ref. *Weygand.* **178**, 244.

Paarmann, S., Chemie des Waffen- und Maschinenwesens. Ref. *Geib.* **177**, 465.
Patzsch, H. siehe *Thiel, A.* **182**, 395.
Pauer, W. siehe *Bošnjaković, Fr.* **182**, 62.
Petersen, W., Schwimmaufbereitung. (Wissenschaftliche Forschungsberichte. Bd. XXXVI.) Ref. *Schmied.* **178**, 76.
Pfützner, H. siehe *Bošnjaković, Fr.* **182**, 62.
Philipp, K. siehe *Eucken, A.* und *Wolf, K. L.* **179**, 469.
Piel, C. siehe *Ohm, G. S.* **182**, 432.

Planck, M., 25 Jahre Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Bd. 2. Redigiert von *M. Hartmann*. Ref. *Bonhoeffer*. **177**, 161.
J. C. Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik und Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Bd. VI, I. Teil A bis E. Redigiert von *Stobbe*. Ref. *Bonhoeffer*. **178**, 410.
— Bd. VI, II. Teil F bis K. Redigiert von *Stobbe*. Ref. *Bonhoeffer*. **181**, 80.
Prodinger, W. siehe *Böttger, W.* **181**, 246.
Proskauer, E. siehe *Weißberger, A.* **179**, 316.
Pummerer, R. siehe *Wohryzek, O.* **180**, 317.

Reisemann, E. siehe *Bailleul, G.* **182**, 64.
Reitstötter, J. siehe *Bräuer, A.* **177**, 82.
Remy, H., Grundriß der anorganischen Chemie. Ref. *Hofmann*. **179**, 66.
Rieche, A., Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik. Ref. *Franke*. **178**, 243.
Riedel, E. siehe *Gerlach, W.* **177**, 471.
Ritter, F., Korrosions-Tabellen metallischer Werkstoffe. Ref. *Masing*. **182**, 60.
Rossini, F. D. siehe *Bichowsky, F. R.* **178**, 157.
Roth, W. A. siehe Jahrestabellen. **182**, 151.
— siehe *Landolt-Börnstein*. **179**, 467.
Rupp, H., Die Leuchtmassen und ihre Verwendung. Ref. *Schenck*. **182**, 69.

Sachs, G., Spanlose Formung der Metalle. Eigenspannungen in Metallen. (Handbuch der Metallphysik. Bd. III, Lief. 1.) Herausgegeben von *G. Masing*. Ref. *Schmid*. **181**, 325.
Sack, H. siehe Jahrestabellen. **182**, 150.
Saechtling, H., Hochpolymere organische Naturstoffe. Ref. *Mark*. **177**, 467.
— siehe *Fricke, R.* **181**, 325.
Sandell, E. B. siehe *Kolthoff, J. M.* **177**, 468.
Schäfer, C., Einführung in die theoretische Physik. Bd. III/2. Ref. *Förster*. **182**, 228.
Scheel, K. siehe *Landolt-Börnstein*. **179**, 467.
Scheffer, F., Agrikulturchemie. Teil A: Boden. Ref. *Trenel*. **179**, 396.
Scheibe, G. siehe *Eucken, A.* **177**, 83.
Schmidt, E., Einführung in die technische Thermodynamik. Ref. *Schiller*. **180**, 319.
Schütz, W., Magnetooptik. (Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XVI/1.) Ref. *Kuhn*. **177**, 159.
Siebertz, K. siehe *Boer, J. H. de*. **181**, 477.
Souci, S. W., Die Chemie des Moores. Ref. *Erbring*. **182**, 320.
Späth siehe Neuere Fortschritte. **179**, 240.
Sponer, H., Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. II. Ref. *Weizel*. **177**, 84.
Stamm, H. siehe *Böttger, W.* **179**, 151.
Staude, H. siehe *Stenger, E.* **181**, 406.
Steiner, K. und *Grassmann, P.*, Supraleitung. (Sammlung Vieweg, Heft 112.) Herausgegeben von *H. Ebert*. Ref. *Wirtz*. **181**, 247.

Stenger, E. unter Mitarbeit von *Staude, H.*, Fortschritte der Photographie. (Erg. d. angew. physik. Chem., Bd. V.) Ref. *Eggert.* **181**, 406.
Stobbe, H. siehe *J. C. Poggendorff.* **178**, 410. **181**, 80.
Strebinger, R., Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil. Ref. *Hein.* **179**, 320.
Strohecker, R. siehe *Thiel, A.* **182**, 395.
Structure and molecular forces in pure Liquids and Solutions. Ref. *Wolf.* **181**, 407.
Swietoslawski, W., Ebulliometrie. Ref. *Lange.* **178**, 241.

Tables Annuelles siehe Jahrestabellen.
Tauber, H., Enzyme Chemistry. Ref. *Bersin.* **179**, 395.
Thiel, A., Strohecker, R. und *Patzsch, H.*, Taschenbuch für die Lebensmittelchemie. Ref. *Oestermann.* **182**, 395.
Thieler, E., Technische Fortschrittsberichte: Schwefel. Ref. *Hein.* **179**, 320.
Thirring siehe Neuere Fortschritte. **179**, 240.
Timmermans, J., Les Solutions Concentrées, Théorie et applications aux melanges binaires de composés organiques. Ref. *Kremann.* **178**, 158.
Tomaschek, R. siehe *Grimsehls* Lehrbuch. **177**, 160. **182**, 319.
Trieschmann, H.-H. siehe *Wolf, K. L.* **179**, 398.
Tripp, E. H. siehe *Hilditch, T. R.* **182**, 66.

Ubbelohde, L., Zur Viskosimetrie. Ref. *Erbring.* **179**, 399.
Ulmann, M., Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. 39.) Ref. *Svedberg.* **177**, 319.
Ungewitter, C., Chemie in Deutschland. **182**, 152.
Urbach, C., Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Ref. *Klut.* **181**, 164.
Ursprung, A., Die Messung der osmotischen Zustandsgrößen pflanzlicher Zellen und Gewebe. (*Abderhaldens* Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, Teil 4, H. 7.) Ref. *Ruhland.* **182**, 319.
Uyterhoeven, W. unter Mitarbeit von *Hess, K. W.*, Elektrische Gasentladungslampen. Ref. *Sommermeyer.* **182**, 152.

Valko, E., Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung. Ref. *Thießen.* **181**, 476.
Vanino, L., Handbuch der präparativen organischen Chemie. Bd. 2: Organischer Teil. Ref. *Hückel.* **179**, 316.
Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung — Agfa. Bd. V. Ref. *Meidinger.* **182**, 68.
Vogel, R., Die heterogenen Gleichgewichte. (Handbuch der Metallphysik, Bd. II.) Herausgegeben von *G. Masing.* Ref. *Tammann.* **181**, 163.
Vogel, Th. siehe *Hermann, G.* **181**, 326.

Walen, R.-J. siehe Jahrestabellen. **178**, 408.
Walther, C., Motortreibmittel. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 41.) Ref. *Jost.* **182**, 68.

Watson, K. M. siehe *Hougen, O. A.* **179**, 236.
Weidenhagen, R. siehe *Nord, F. F.* **180**, 475. **182**, 149.
Weißberger, A. und *Proskauer, E.*, Organic Solvents. Physical Constants and Methods of Purification. Ref. *Ebert.* **179**, 316.
Weizsäcker, C. F. v., Die Atomkerne. (Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen, Bd. II.) **180**, 246.
Westphal, W., Physik, ein Lehrbuch. Ref. *Czerny.* **180**, 248.
Willey, E. J. B., Collisions of the Second Kind. Ref. *Geib.* **182**, 393.
Wohryzek, O., Die aktivierten Entfärbungskohlen. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge, Heft 36.) Herausgegeben von *Pummerer, R.* Ref. *Magnus.* **180**, 317.
Wolf, K. L. siehe *Eucken, A.* **177**, 83. **181**, 475.
— und *Trieschmann, H.-H.*, Praktische Einführung in die physikalische Chemie. Erster Teil: Moleküle und Kräfte. Ref. *Scheibe.* **179**, 398.
Wolfers, F. siehe Jahrestabellen. **182**, 151.
Wulff, P., Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie. Ref. *Böttger.* **180**, 247.

Zimmer, E., Umsturz im Weltbild der Physik. Ref. *Förster.* **177**, 469.
Zocher, H. siehe *Fricke, R.* **181**, 325.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 38. 1200.

Chemistry Library

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

142. BAND HEFT 6 OKTOBER 1929

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 24.80

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Anton Kailan und *Franz Ebenedar*, Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern und auf die Gleichgewichtskonstante. II. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 14. 7. 38) 397

Konstanty Hrynakowski und *Maria Szmyt*, Die Aktivität des Nitrobenzols in Zweistoffsystemen mit einigen aliphatischen Halogenverbindungen. (Fortsetzung.) (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 7. 38) 405

Ernst Jänecke, Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische. II. Teil. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 8. 38) 413

O. Albert, Viscositätsmessungen an homologen Esterreihen mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen von Thorpe und Rogers. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 8. 38) 421

Bücherschau.

Max Haitinger, Fluorescenzmikroskopie 430
A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen 431
G. S. Ohm und G. Th. Fechner, Drei Abhandlungen über das Grundgesetz des elektrischen Stromes 432
Farrington Daniels, Chemical Kinetics 433
Gustav Egloff, The Reactions of Pure Hydrocarbons 433
O. Kausch, Das Wasserstoffsuperoxyd. Eigenschaften, Herstellung und Verwendung 434

Eingegangene Bücher 435
Autorenregister von Band 182 438
Sachregister zu Band 177—182 439
Autorenregister zu Band 177—182 450

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

A. Sieverts, *G. Zapf* und *H. Moritz*, Die Löslichkeit von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff in Eisen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 8. 38.)

G. Günther und *K. F. Bonhoeffer*, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. VI. Biologische Fettsynthese. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 8. 38.)

Joachim Stauff, Gleichgewichte zwischen molekulardarstellter und kolloider Substanz in wässerigen Seifenzerteilungen. I. Teil. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 9. 38.)

R. Vogel, Über das heterogene Gleichgewicht in binären Mischungen mit maximalen Dampfdrucken. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 38.)

W. A. Roth, Die spezifischen Wärmen des Wassers (H_2O) zwischen 0 und 100° C. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 9. 38.)

J. R. Katz† und *J. Seiberlich*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXX. Über die Spaltung der Verkleisterung in zwei Stadien; im ersten ändert sich das Röntgenspektrum, im zweiten quellen die Stärkekörner. (Ein Beitrag zur Kenntnis der sogenannten puffed cereals.)

Bemerkung

Von einzelnen Abhandlungen dürfen die Herren Mitarbeiter 50 Sonderabzüge [illegible] gegen Erstattung der Herstellungskosten [illegible] Sonderabzüge [illegible] Bestellung [illegible] Korrektur [illegible]

Um eine Verständigung [illegible] die Veröffentlichung der [illegible] Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und eine Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, halbfesten Blättern erbeten. Zeichnungen für einzelne Textbild einfach zu beschaffende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Bezeichnungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner der Vorlagen ein. Tafeln auf halbfesterem Bildstoff können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autoreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte deutlichst geschrieben in Maschinenschrift, einzureichen und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten gehen dem Konto Autoren belastet werden.

Bildmaterial wird bitten wir bei den Korrekturen an der Reinschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei eingerichtet ist, die zwischen den einzelnen Zeichen liegende Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte schicken an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW7, Sommerstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Jost, Göttingen, Leistenstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. H. E. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Neuerscheinungen

Von Privatdozent K. Philipp, Berlin-Dahlem. 1937.
XII, 93, 6 Seiten mit 42 Abbildungen. Preis RM. 11.20.
(Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Band 3, Abschnitt 7).

Aus der Anlage: I. Die α-Strahlen. II. Die β-Strahlen. III. Korpuskular- und Wellenstrahlen. Weitere Bände aus diesem umfassenden Sammelwerk.

Zum Studium der Korpuskular- und Wellenstrahlen, sowie der Atomkerne, ist das Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik bekanntlich, in der wichtigste ausführliche Hilfsmittel zur Anleitung und Übungen der Abiturienten. In diesem die Handhabung der [illegible] Apparate [illegible] Theorien [illegible] Experimente [illegible] [illegible] [illegible]

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Neuerscheinung:

Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen

Ein Hilfsbuch zur Einführung in das Arbeiten mit Gasen für Chemiker und Physiker

Von Prof. Dr. ALFONS KLEMENC, Technische Hochschule Wien
1938. XII, 215 Seiten. Mit 80 Abb. im Text. Preis RM. 14.60, Lw. RM. 16.60

Das vorliegende Buch enthält genaue Angaben über sämtliche Methoden der Herstellung, Fraktionierung und Reinigung der Gase; außer ausführlichen Beschreibungen der für das Arbeiten mit Gasen gebräuchlichen Apparate wird auch auf einige theoretische Grundlagen eingegangen, die für das Verständnis und die Beurteilung der auftretenden Erscheinungen unbedingt notwendig sind.

AUS DEM INHALT:

I. Teil

I. Gasherstellung (Aufbewahrung und Bewegung von Gasen): Allgemeine Apparate / Elektrolytische Herstellung von Gasen / Ozonisator (Siemens-Röhre) / Aufbewahrung von Gasen / Kreislauf von Gasen / Dichten der Hähne, Schliffe und Apparatverbindungen / Ventile.

II. Reinheitsgrad, Begriff und Feststellung (ohne Kondensation): Allgemeines / Gewichts- und Volumenbeziehungen / Die analytischen Verfahren / Reinheitsgrad eines Gases und Verwendung.

III. Reinigungsmethoden ohne Kondensation: Trocknen der Gase, die Trockenmittel, Tiefkühlung / Gaswaschflaschen / Absorptionsmittel für Gase / Entfernung von Nebel und Schwebestoffen / Gastrennung durch Diffusion.

IV. Reinigungsmethoden mit Kondensation: Fraktionierung eines Gasgemisches. Allgemeines über binäre Flüssigkeitsgemische bei der Destillation. Isotherme Verdampfung. Verdampfung bei konstantem Druck. Destillationsaufsätze. Übergang zum festen System / Die Feststellung der Reinheit eines Gases nach der Kondensation / Die besonderen Fraktioniermethoden / Allgemeine Gesichtspunkte; Gasgemische; Desorption.

V. Herstellung tiefer Temperaturen: Thermometer für tiefe Temperaturen.

VI. Das allgemeine Gerät zur Reinigung und Behandlung von Gasen: Das Pumpenaggregat / Ausfriergefäße / Dampfdruckthermometer nach A. Stock / Glas- und Quarzfedermanometer (M. Bodenstein).

VII. Gase in Stahlflaschen. Tabelle.

II. Teil

Darstellung und Reinigung der verschiedenen Gase.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Hierzu ein Prospekt: „Haltinger, Tiefsee-Hikroskopie" der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig